Temperaturgang der F-Absorptionsbande

Lore Kern-Bausch

München

1971

1972

Temperaturgang der F-Absorptionsbande

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Lore Kern-Bausch

München
1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Stumpf

2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Bopp

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Febr. 1972

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Frage nachgegangen, wie sich der beobachtbare Temperaturgang des Maximums der F-Absorptionsbande sinnvoll erklären läßt. Der Beschreibung der Bande liegt dabei das Konfigurations-Koordinaten-Konzept zugrunde, d.h. die Ankopplung einer effektiven Koordinate, die eine Schwingungskoordinate sein kann oder eine Konfigurationskoordinate, die die Auslenkungen der benachbarten Ionen repräsentiert. Die ankoppelnde Schwingung habe im Grundzustand n und im angeregten Zustand n' verschiedene Ruhelagen. In die Absorptionskurve geht diese Differenz der Nullpunktslagen $a^{nn'}$ als entscheidende Größe ein, denn das Quadrat von $a^{nn'}$ ist proportional zum Huang-Rhys-Faktor S. Die Temperaturabhängigkeit von S läßt sich durch Vergleichung mit experimentellen Kurven festlegen. Man kann außerdem einen Zusammenhang zwischen $a^{nn'}$ und β, dem Variationsparameter der F-Elektronen-Wellenfunktion, der aus einem statischen Parameter β_0 und einem dynamischen Anteil besteht, herstellen.

Zunächst begnügt man sich für das F-Zentrum selbst mit einer harmonischen Beschreibung, während der ungestörte Kristall quasiharmonisch behandelt wird. Die mit diesen Näherungen berechneten temperaturabhängigen Gitterruhelagen übertragen ihre Temperaturabhängigkeit aber nicht auf β_0 und damit auch nicht auf $a^{nn'}$. Zu einem temperaturabhängigen Variationsparameter gelangt man über den dynamischen Teil von β, nämlich über temperaturabhängige Oszillatorlagen, die durch Minimalisierung der freien Energie des gesamten Kristalls bestimmt sind. Diesen Rechnungen liegt eine nichtlineare Elektron-Phonon-Wechselwirkung zugrunde; die Phonon-Phonon-Wechselwirkung wird insofern berücksichtigt, als die ankoppelnde quasilokalisierte Schwingung im thermischen Gleichgewicht mit allen übrigen Gitterschwingungen betrachtet wird.

Eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment erhält man insbesondere dann, wenn man ein Wellenpaket ankoppelt, dessen effektive Frequenz sich aus Raman-Streuexperimenten ermittelt und dessen Ortsraumdarstellung den gleichen räumlichen Abfall zeigt wie die Wellenfunktion des F-Zentren-Elektrons.

I N H A L T

Einleitung

Kap. I Änderung der statischen Gittergleichgewichtslagen mit der Temperatur

§ 1 Die Absorptionsbande und der Huang-Rhys-Faktor

§ 2 Dynamische Elektron-Gitter-Kopplung

§ 3 Gitterstatik

Kap. II Bestimmung der Gleichgewichtslagen aus der freien Energie

§ 1 Nichtlineare Effekte

a) Der anharmonische Kristall
b) Die Momenten-Methode

§ 2 Quasiharmonische Näherung

a) Modell
b) Bestimmungsgleichungen
c) Ergebnisse

§ 3 Modell und physikalische Realität

Anhang A Berechnung der F-Absorptionsbande von KCl

1. Höhere Franck-Condon-Integrale
2. Frequenzabhängige Franck-Condon-Integrale

Anhang B Kehrmatrix von KCl für verschiedene Temperaturen

Anhang C Energieeigenwerte anharmonischer Oszillatoren

Anhang D Die Koeffizienten der Bestimmungsgleichung

Temperaturgang der F-Absorptionsbande

Schon die experimentellen Untersuchungen an F-Zentren in Alkalihalogeniden von MOLLWO [1] aus dem Jahre 1933 ergaben eine Verschiebung des Maximums der Absorptionsbande mit steigender Temperatur in Richtung niedrigerer Energien. Ein Vergleich mit neuesten Daten [2] zeigt, daß MOLLWO auch schon die Größenordnung des Temperaturgangs von 0,1 eV zwischen 0 K und 300 K richtig angeben konnte.

SMAKULA [3] hat als erster eine Theorie für Absorptionsbanden im Festkörper entworfen. Im Anschluß daran wurde, wie man aus 2 Übersichtsartikeln von MARKHAM [4] entnehmen kann, verschiedentlich versucht, eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeit des Maximums zu finden. MARKHAM weist an mehreren Stellen seines Buches [5] jedoch darauf hin, daß solche Versuche bis heute noch zu keiner befriedigenden Lösung geführt haben.

Auch wir konnten zunächst nach der quantitativen Behandlung zweier harmonischer Modelle, die auf WAGNER [6] zurückgehen, keine Aussage über das Zustandekommen dieses Temperatureffekts machen. Dabei hatte WAGNER im Rahmen seiner Abhandlungen zur F-Zentren-Theorie eine Deutung der Temperaturverschiebung erwartet, sobald man bei der Entwicklung des Variationsparameters der Elektronenwellenfunktion nach Normalkoordinaten höhere Entwicklungsterme in die Rechnung ein-

---

1) E. Mollwo [28]
2) H. Pick [30]; J. J. Markham [27], s. Abb. 2
3) A. Smakula [34]
4) J. J. Markham [26] und [27]
5) J. J. Markham [28], z. B. S. 322
6) M. Wagner [38] und [39]

bezieht. Der Einfluß solcher Terme höherer Ordnung auf die Lage der Absorptionskurve stellte sich jedoch als unbedeutend heraus, ebenso vernachlässigbar ist eine eventuelle Änderung der Frequenz der Gitteroszillatoren beim Übergang des F-Zentren-Elektrons vom Grundzustand in den angeregten Zustand [1].

Es liegt nahe, den Temperaturgang der F-Bande entweder als eine Folge der thermischen Gitteraufweitung zu sehen (Kap. I) oder als eine Folge einer nichtlinearen Elektron-Gitter-Kopplung (Kap. II). Zur Beschreibung des Effekts müssen wir einfache Vorstellungen für die Elektronenwellenfunktion am F-Zentrum, den Schwingungszustand des durch den Defekt gestörten Gitters und die Form der Elektron-Phonon-Wechselwirkung entwerfen, da sich besonders über die letzten beiden Kristalleigenschaften nur sehr ungenaue quantitative Aussagen machen lassen. Die Richtigkeit einer solchen Modellrechnung muß sich durch Vergleichung mit dem Experiment bestätigen.

Beim F-Zentrum existieren im wesentlichen 2 elektronische Zustände n und n', zwischen denen Übergänge möglich sind. Verbunden mit dem elektronischen Übergang ist ein Einpendeln der Nachbarionen in neue Gleichgewichtslagen. Dabei kann die Anregung von Phononen erzwungen werden; die dazu nötige zusätzliche Energie liefert das Photon. Die Anregungsenergie der Phononen äußert sich u. a. in einer Verbreiterung der Absorptionslinie. Beim eigentlichen F-Zentrum ist die Gitterkopplung so stark, daß die F-Linie breit und nahezu strukturlos wird. Wie FOWLER [2] zeigte, läßt sich der Breitband-Charakter hinreichend gut durch das halbklassische Konfigurations-Koordinaten-Konzept (CC-Konzept) beschreiben [3].

---

1) Ansatz und Ergebnisse finden sich in Anhang A und bei L. Kern-Bausch [16]

2) W. B. Fowler [7]

3) Die Anwendung von CC-Diagrammen auf Farbzentren geht bis in die 30er Jahre zurück:
A. v. Hippel [11]; F. Seitz [35]

Auch wir approximieren die Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch Ankopplung einer "effektiven" Koordinate, die eine Schwingungskoordinate sein kann oder eine Konfigurationskoordinate, die die Auslenkungen der benachbarten Ionen repräsentiert.

Abb. 1 stellt schematisch die vom Elektronenzustand n bzw. n' abhängige Gitterenergie U_n bzw. $U_{n'}$ im Konfigurations-Koordinaten-Diagramm dar. Diese Konstruktion von Energieparabeln mit verschiedenen Scheitellagen verleiht der physikalischen Annahme Ausdruck, daß sich Elektronen im Kristall in einem Potential bewegen, das durch die Momentanlagen der Nachbarionen bestimmt wird, und daß andererseits aber deren Gleichgewichtslagen und Schwingungszustände von der mittleren Lage der Elektronen abhängen.

Die für uns entscheidende Größe ist die Differenz der Nullpunktslagen $a^{nn'}$. Aus Kap. I entnehmen wir, daß temperaturabhängige, gitterstatisch bestimmte Lagen der Gitterionen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Lückenelektrons und damit auch $a^{nn'}$ nicht beeinflussen. Wir werden aber sehen, daß sich die Änderung von $a^{nn'}$ mit der Temperatur aufgrund von Aussagen über die Elektron-Phonon-Wechselwirkung (Kap.II) erklären läßt: Wir koppeln an das F-Zentrum ein Wellenpaket an, das aus den Schwingungen des entarteten optischen Spektrums zusammengesetzt wird. Die Annahme der Entartung bedeutet dabei keine Einschränkung für die Beschreibung des Kristalls, da es uns gelingen wird, den Fall des nicht entarteten Frequenzbandes auf die Behandlung mit unserem entarteten Modell zurückzuführen.

Die numerischen Ergebnisse der folgenden Arbeit gelten für F-Zentren in KCl. Die daraus abgeleiteten Aussagen lassen sich qualitativ auf alle übrigen Alkalihalogenide mit NaCl-Struktur übertragen.

Kap. I Änderung der statischen Gittergleichgewichtslagen mit der Temperatur

Die Energie des Maximums der F-Absorptionsbande ν_{max} ist mit einer Potenz κ der Gitterkonstanten d der Kristalle (die Größe κ kennzeichnet den Kristalltyp) über die empirische Ivey-Mollwo-Relation [1]

$$d^{\kappa} \nu_{max} = const \qquad (1.1)$$

verknüpft. Die Gitterkonstante ist eine Größe, die den idealen Kristall charakterisiert [2], dagegen beschreibt ν_{max} eine lokale Störung im Gitter. Man kann nun nicht erwarten, daß das globale Temperaturverhalten des Kristalls, das durch die experimentell bestimmbare Änderung der Gitterkonstanten d(T) [3] beschrieben wird, unmittelbar auf die Umgebung einer Störstelle übertragen werden kann. Die Ivey-Mollwo-Relation bestätigt dies; denn wenn man die Konstante in (1.1) bei einer festen Temperatur an das Experiment anpaßt, so erhält man für weitere Temperaturen keine befriedigenden Werte für ν_{max} [4].

Der Temperaturgang der F-Linie ist also keine direkte Folge einer thermisch bedingten globalen Gitteraufweitung; er muß durch ein spezifisch Stör-Zentren-bedingtes Temperaturverhalten des Gitters hervorgerufen werden. Wir untersuchen im folgenden im Rahmen einer gitterstatischen Beschreibung, wie sich die Ionen in der Umgebung eines F-Zentrums auf eine Temperaturänderung einstellen.

---

1) z. B. J. J. Markham [27], S. 12;
für κ wird bei Kristallen mit NaCl-Struktur der Wert 1,84 angenommen.

2) Bei genügend geringer Konzentration kann man alle dotierten Kristalle mit der Gitterkonstanten des ungestörten Kristalls beschreiben.

3) G. Leibfried und H. Hahn [21]

4) J. J. Markham [26] und [27], S. 21

§ 1 Die Absorptionsbande und der Huang-Rhys-Faktor

Ein einfallender monochromatischer Lichtstrahl mit der Photonendichte N - jedes Photon habe die Energie $\hbar\omega_0$ - treffe auf einen mit F-Zentren dotierten Kristall. Die Wahrscheinlichkeit pro Zeit für einen optischen Übergang des F-Zentrums von einem diskreten Zustand mit der Energie E_ν in einen diskreten Zustand mit der Energie $E_{\nu'}$ ist [1]

$$P_{\nu\nu'} = \frac{4\pi^2 e^2 N \hbar\omega_{\nu\nu'}}{3\hbar} |D_{\nu\nu'}|^2 \delta(\hbar\omega_{\nu\nu'} - \hbar\omega_0); \qquad (1.2)$$

$\hbar\omega_{\nu\nu'} = |E_\nu - E_{\nu'}|$, $D_{\nu\nu'}$ ist das elektronische Übergangsmatrixelement; in den Indices ν und ν' seien die Quantenzahlen n und n' sowie m_i und m_i' zusammengefaßt. m_i und m_i' charakterisieren die am elektronischen Übergang $n \to n'$ beteiligten Gitterschwingungen. (1.2) gilt nur, wenn die Photonendichte gering ist, und die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System vor dem Übergang im Zustand ν befindet, 1 ist.

Den Intensitätsverlust dI des Lichtes pro Länge dz beschreibt das Absorptionsgesetz

$$dJ = -\tau J dz . \qquad (1.3)$$

Den Absorptionskoeffizienten τ, die Energie, die pro Zeit und Volumen aus einem Strahl der Intensität 1 absorbiert wird, können wir auch als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega_0$ ausdrükken

$$\tau_{\nu\nu'}(\hbar\omega_0) = \frac{P_{\nu\nu'} N_\nu}{Nc} = \frac{4\pi^2 e^2 N_\nu}{3\hbar c} \hbar\omega_{\nu\nu'} |D_{\nu\nu'}|^2 \delta(\hbar\omega_{\nu\nu'} - \hbar\omega_0), \qquad (1.4)$$

---

1) D. L. Dexter [5]; W. B. Fowler [7], S. 62

d. h. durch die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang, dividiert durch den Photonenfluß und multipliziert mit N_ν, der Zahl der pro Volumen im Ausgangszustand ν besetzten F-Zentren.

In Übereinstimmung mit WAGNER [1] erhalten wir aus (1.4) für die Absorption

$$\tau\left(\omega(\mu)\right) = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar c}\,\frac{\hbar\omega(\mu)}{\hbar\omega_0}\sum_{\mu=\text{const}} N_\nu \left|D_{\nu\nu'}\right|^2 , \tag{1.5}$$

wenn wir über sämtliche Übergänge $\nu \to \nu'$ summieren, deren Energiedifferenz

$$\hbar\omega_{\nu\nu'} - E_0 + \hbar\omega\mu =: \hbar\omega(\mu); \quad \mu = \sum_i m_i' - \sum_i m_i \tag{1.5a}$$

im Intervall $\hbar\omega_{\nu\nu'} \pm \frac{1}{2}\Delta\omega$ liegt [2].

Unter der Annahme, daß in den beiden Elektronenzuständen n und n' nur jeweils eine Schwingung (q^n bzw. $q^{n'}$) ankoppelt (i = 1) und daß wir die Gesamtwellenfunktion Φ des Systems als Produkt aus Elektronenwellenfunktion ψ und Oszillatorwellenfunktion φ darstellen, gilt für das Dipolmatrixelement

$$D_{\nu\nu'} = \langle \Phi_{\nu'} | r | \Phi_\nu \rangle = \langle \psi_{n'}(r, q^{n'}) \varphi_{m'}(q^{n'}) | r | \psi_n(r, q^n) \varphi_m(q^n) \rangle ; \tag{1.6}$$

r ist die Elektronenkoordinate. Weiter faktorisieren wir das Überlappungsintegral im Rahmen der üblichen Condon-Approximation [3]:

$$D_{\nu\nu'} = \langle \psi_{n'} | r | \psi_n \rangle \langle \varphi_{m'} | \varphi_m \rangle . \tag{1.7}$$

---

1) M. Wagner [39]; s. auch L. Kern-Bausch [16]

2) Wir tragen die Absorption gegen diskrete μ in Einheiten $\Delta\omega$ auf (s. Abb. A1). $\Delta\omega$ ist ein Maß für die Streuung der Energie im Punkt μ.

3) s. z. B. J. J. Markham [27], S. 363; die Ergebnisse im Anhang A zeigen, daß wir uns mit der Näherung (1.7) begnügen können.

Die Absorptionskurve wird also durch die Franck-Condon-Integrale $\langle \varphi_{m'} | \varphi_m \rangle$ bestimmt. Für gegeneinander verschobene Oszillatorwellenfunktionen

$$\varphi_m(q) = \sqrt{\frac{1}{x_0 \pi^{1/2}}} \sqrt{\frac{1}{2^m m!}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{q^2}{x_0^2}\right\} He_m\left(\frac{q}{x_0}\right)$$

(He_m ist ein Hermitesches Polynom, $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_0}}$, M die Oszillatormasse) erhält man als Überlappungsintegral, sofern sich die Frequenz ω_0 beim Übergang nicht ändert [1],

$$\langle \varphi_{m'} | \varphi_m \rangle = \exp\left\{-\tfrac{1}{2}S\right\} \sqrt{\frac{m!}{m'!}}\, S^{\frac{1}{2}(m'-m)} L_m^{m'-m}(S) \; ; \quad (m' \geq m) \qquad (1.8)$$

$L_m^{m'-m}$ sind Laguerresche Polynome, S eine Funktion der Oszillatorverschiebung (s. (1.11)) [2].

Die normierte Wahrscheinlichkeit für den Übergang $m \to m'$ lautet dann

$$W_{mm'} = e^{-S} \frac{m!}{m'!} S^{m'-m} \left[L_m^{m'-m}(S)\right]^2 . \qquad (1.9)$$

Für den Fall Temperatur T = 0 ist nur der Ausgangszustand m = 0 besetzt und, da $L_0^{m'}(S) = 1$, gilt

$$W_{0m'} = \frac{S^{m'}}{m'!} e^{-S} . \qquad (1.10)$$

Das Maximum der Absorptionskurve liegt für T = 0 bei $S \approx \mu$. Die Größe S ist ein Maß für die Stärke der Kopplung und in der Literatur unter dem Namen Huang-Rhys-Faktor bekannt [3]. Für KCl ist S = 28,4 bei einer Oszillatorfrequenz ω_0 =

---

1) Frequenzänderungen werden im Anhang A.2. betrachtet.

2) Die Berechnung solcher Franck-Condon-Integrale findet sich z. B. bei M. Wagner [37], S. Koide [18], T. Keil [14].

3) S wurde von Huang und Rhys [13] eingeführt; S. J. Pekar [29] benutzt 2S und bezeichnet diese Größe mit d.

$2\pi \cdot 2{,}96 \cdot 10^{12}\ s^{-1}$ [1]. Als Zusammenhang zwischen dem Huang-Rhys-Faktor S und der Differenz der Oszillatorruhelagen $a^{nn'} = q^{n'} - q^{n}$ (Abb. 1) ergibt sich [2]:

$$S = \frac{1}{2}\left(\frac{a^{nn'}}{x_0}\right)^2 . \qquad (1.11)$$

Für endliche Temperaturen sind auch im elektronischen Grundzustand n höhere Oszillatorniveaus m_i besetzt. Bildet man den thermischen Mittelwert über diese Anfangszustände und setzt die Zahl der im Ausgangszustand n besetzten F-Zentren gleich N_F, die gleich der Gesamtzahl der pro Volumeneinheit vorhandenen F-Zentren sein soll, so gilt:

$$N_v = N_{nm} = N_F W_m(T) = N_F (1-\lambda)^2 \lambda^m \ ; \qquad (1.12)$$

$\lambda = \exp\{-\hbar\omega_0/kT\}$, k = Boltzmann-Faktor; $W_m(T)$ ist die Wahrscheinlichkeit, den Oszillator bei der Temperatur T im Schwingungszustand m vorzufinden.

Wertet man (1.5) unter Berücksichtigung von (1.12) numerisch aus, indem man $a^{nn'}$ als Parameter bei jeweils festgehaltener Temperatur einführt [3], und vergleicht das Rechenergebnis mit dem Experiment (Abb. 2), so zeigt sich, daß man die Temperaturverschiebung der Bande zwischen 20 K ($\mu \approx 27$) und 320 K ($\mu \approx 22$) mit den Werten $a^{nn'}(20\ K) = 6{,}6 \cdot 10^{-9}$ cm und $a^{nn'}(320\ K) = 5{,}9 \cdot 10^{-9}$ cm erhält (s. Abb. 3).

Wir definieren

$$a^{nn'}(T) = q^{n'} - q^{n}(T), \qquad (1.13)$$

---

1) J. J. Markham [27], S. 382

2) s. Anhang (A10)

3) Die numerischen Werte für die in Gl. (1.5) eingehenden Ansätze und Größen, wie die Elektronenwellenfunktion, F-Zentren-Konzentration usw. entnehme man Anhang A.

d. h. die Lagen, die sich für den elektronischen Grundzustand einstellen, befinden sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter und sind also verschieden bei verschiedener Temperatur. Dagegen nehmen wir an, daß der Einfluß der Kristalltemperatur auf die Ruhelage des angeregten Zustands vernachlässigbar sei.

Im nächsten Paragraphen werden wir untersuchen, wie $a^{nn'}$ mit der Wellenfunktion des F-Elektrons zusammenhängt.

§ 2 Dynamische Elektron-Gitter-Kopplung

Wir behandeln den Gesamtkristall als eine statistische Gesamtheit unabhängiger "Mikroblöcke" [1] mit genau einem F-Zentrum pro Mikroblock. Der Hamiltonoperator solch eines Mikroblocks lautet

$$H_M = T_G + T_E + \tilde{V}(r,R) ; \qquad (1.14)$$

T_G umfaßt die kinetische Energie der Gitterionen, T_E die kinetische Energie der Elektronen und $\tilde{V}$ die Coulomb-Wechselwirkung. R steht für alle Gitterkoordinaten R_i, r für alle Elektronenkoordinaten r_i. In adiabatischer Approximation [2] spaltet das Vielteilchenproblem des Kristalls in eine Elektronengleichung

$$\left[T_E + \tilde{V}(r,R)\right] \gamma_n(r,R) = U_n(R)\gamma_n(r,R) \qquad (1.15a)$$

(γ_n ist die Elektronenwellenfunktion im Zustand n) und in eine Gittergleichung auf [3]. Der Hamiltonoperator für die Gitterbewegung lautet:

$$H_G^n = T_G + U_n(R) . \qquad (1.15b)$$

Der Energieerwartungswert der elektronischen Energie U_n wird nun zerlegt in einen Teil, der die kinetische Energie des F-Elektrons und die Wechselwirkung der Störung mit dem Gitter umfaßt, und in einen Rest, der nur noch von den Gitterkoordinaten abhängt: [4]

$$U_n = (\gamma_n, H_{EL}\,\gamma_n) + V(^nR) = u_n + V(^nR) . \qquad (1.16)$$

---

1) Die Bezeichnung "Mikroblock" wurde von H. Stumpf eingeführt, [36], S. 159 ff.

2) s. Born-Huang [3], S. 170 und 402 ff und die dort zitierte Literatur.

3) Den gleichen Ansatz verwendet u. a. auch M. Wagner [38].

4) $V(^nR) = V(R) + V(^nR - R)$; für numerische Rechnungen genügt es, $V(^nR)$ durch V(R) zu approximieren.

Wir entwickeln u_n in eine Reihe um die Gleichgewichtslagen ${}^n\underline{R}^o$ des Gitters [1] im Elektronenzustand n und erhalten

$$u_n(R) = u_n({}^nR^o) + \sum_j \frac{\partial u_n}{\partial {}^n\underline{R}_j} \left({}^n\underline{R}_j - {}^n\underline{R}_j^o\right) + \dots \quad . \tag{1.17}$$

Der lineare Term beschreibt die dynamische Elektron-Gitter-Kopplung in niedrigster Ordnung.

Wir transformieren die Gitterauslenkungen $({}^n\underline{R}_j - {}^n\underline{R}_j^o)$ auf Normalkoordinaten $\hat{q}_t^n$ [2]:

$$\hat{\underline{u}}_j := \left({}^n\underline{R}_j - {}^n\underline{R}_j^o\right) = \sum_{t=1}^{3M} \underline{b}_j^t \hat{q}_t^n \quad ; \tag{1.18}$$

M ist die Zahl der Gitterteilchen; die Summation t erfolgt über die optischen und akustischen Zweige. Gl. (1.17) lautet dann

$$u_n(R) = u_n({}^nR^o) + \sum_t \Gamma_t^n \hat{q}_t^n \tag{1.19}$$

mit

$$\Gamma_t^n = \sum_j \frac{\partial u_n}{\partial {}^n\underline{R}_j} \underline{b}_j^t \quad . \tag{1.20}$$

Die 3M Komponenten $\frac{\partial u_n}{\partial {}^n\underline{R}_j}$ fassen wir zu einem normierten Vektor im Raum der Relativkoordinaten zusammen [3]:

$$\underline{\eta}^n = \left(\gamma^n\right)^{-1} \left(\frac{\partial u_n}{\partial {}^n\underline{R}_1}, \dots, \frac{\partial u_n}{\partial {}^n\underline{R}_{3M}}\right). \tag{1.21}$$

---

1) Unterstrichene Größen bedeuten immer Vektoren, nicht unterstrichene und indizierte Größen R_k stets $|\underline{R}_k|$.

2) s. z. B. Born-Huang [3], S. 175 und Anhang IV

3) M. Wagner [38]; A. Löffler [23]

Dabei erhält man den Normierungsfaktor γ aus

$$\left(\gamma^{n}\right)^{2} = \sum_{j} \left(\frac{\partial u_n}{\partial {}^{n}\underline{R}_j} \frac{\partial u_n}{\partial {}^{n}\underline{R}_j} \right). \tag{1.22}$$

Mit Gl. (1.17) erhalten wir für (1.16)

$$U_n(R) = u_n({}^{n}R^{o}) + \sum_{t} \Gamma_t^n \hat{q}_t^n + V(R). \tag{1.23}$$

Die Entwicklung des Gitterenergieanteiles U_n aus (1.15b) (sofern man anharmonische Terme dritter und höherer Ordnung vernachlässigt) hat auf Normalkoordinaten transformiert die Form

$$U_n(R) = U_n({}^{n}R^{o}) + \frac{1}{2}\sum_{t} (\omega_t^n)^2 (\hat{q}_t^n)^2 + \ldots . \tag{1.24}$$

Die beiden letzten Gleichungen liefern die Relation

$$u_n({}^{n}R^{o}) - U_n({}^{n}R^{o}) + \sum_{t} (\Gamma_t^n \hat{q}_t^n - \frac{1}{2}(\omega_t^n)^2 (\hat{q}_t^n)^2) + V(R) = 0. \tag{1.25}$$

Schreibt man (1.25) für einen weiteren Elektronenzustand n' an, so läßt sich in unserem Fall V(R) eliminieren. Benützen wir noch den Zusammenhang zwischen $\hat{q}^n$ und $\hat{q}^{n'}$ ($\hat{q}_t^{n'} - \hat{q}_t^n = a_t^{nn'}$) und fordern außerdem

$$(\omega_t^n)^2 = (\omega_t^{n'})^2 , \tag{1.26}$$

so erhalten wir:

$$\begin{aligned} & U_n({}^{n}R^{o}) - u_n({}^{n}R^{o}) - U_{n'}({}^{n'}R^{o}) + u_{n'}({}^{n'}R^{o}) \\ & + \sum_{t} \Gamma_t^{n'} a_t^{nn'} - \frac{1}{2}\sum_{t} (\omega_t^n)^2 (a_t^{nn'})^2 \\ & + \sum_{t} \hat{q}_t^n \left[(\omega_t^n)^2 a_t^{nn'} - \Gamma_t^n + \Gamma_t^{n'} \right] \equiv 0 . \end{aligned} \tag{1.27}$$

Da diese Relation für alle $\hat{q}$ gilt, muß die eckige Klammer verschwinden, d. h.

$$\omega_t^2 a_t^{nn'} = \Gamma_t^{n'} - \Gamma_t^n . \tag{1.28}$$

Koppeln wir nur eine Schwingung an und setzen daher

$$\Gamma_t^n = 0 \text{ für } t > 1 , \tag{1.29}$$

so gilt

$$\gamma^n = \Gamma_1^n . \tag{1.30}$$

Um Γ_1^n zu bestimmen, benötigt man nach (1.22) die elektronische Energie u_n und damit die Wellenfunktion des F-Elektrons im Zustand n. Der Symmetrie des Problems entsprechend wählen wir normierte Vergleichsfunktionen vom Wasserstofftyp

$$\psi_n = \psi_n\left(r, \beta^n(R)\right). \tag{1.31}$$

Bei dieser Konzeption einer einparametrigen Testfunktion können die Oszillatoren nur am Variationsparameter β^n ankoppeln, und man kann β^n nach Normalkoordinaten entwickeln:

$$\beta^n(R) = \beta^n({}^nR^0) + \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \beta^n}{\partial \hat{q}_j^n} \hat{q}_j^n + \dots . \tag{1.32}$$

Den statischen Variationsparameter $\beta({}^nR^0)$ und die Gleichgewichtslagen ${}^n\underline{R}^0$ wollen wir an dieser Stelle als bekannt voraussetzen (wir kommen darauf in § 3 zu sprechen). Die dynamischen Kopplungskoeffizienten

$$\frac{\partial \beta^n}{\partial \hat{q}_j^n} =: A_j^n \tag{1.33}$$

berechnen wir wie LÖFFLER [22] durch Minimalisierung der Energie U_n (1.16), d. h. aus

$$\frac{\partial U_n}{\partial \beta^n} = \frac{\partial u_n}{\partial \beta^n} \stackrel{!}{=} 0 . \tag{1.34}$$

Entwickelt man $\frac{\partial u_n}{\partial \beta^n}$ analog (1.32), so erhält man

$$\frac{\partial u_n}{\partial \beta^n} = \frac{\partial u_n}{\partial \beta^n}\left({}^nR^o\right) + \sum_{i=1}^{3M}\left(\frac{\partial^2 u_n}{(\partial \beta^n)^2}\frac{\partial \beta^n}{\partial \hat{q}_i^n} + \frac{\partial^2 u_n}{\partial \beta^n \partial \hat{q}_i^n}\right)\hat{q}_i^n + \ldots \stackrel{!}{=} 0. \tag{1.35}$$

In Übereinstimmung mit der gitterstatischen Betrachtung im nächsten Paragraphen verschwindet der erste Term, und es bleibt:

$$A_i^n \frac{\partial^2 u_n}{(\partial \beta^n)^2} + \frac{\partial^2 u_n}{\partial \beta^n \partial \hat{q}_i^n} = 0 . \tag{1.36}$$

Mit den Gln. (1.19) und (1.29) erhält man

$$A_1^n = -\frac{1}{F_n}\frac{\partial}{\partial \beta^n}\Gamma^n \quad , \quad A_t^n = 0 \text{ für } t > 1 , \tag{1.37}$$

wo

$$F_n := \frac{\partial^2 u_n}{(\partial \beta^n)^2} .$$

Vernachlässigen wir die dynamische Ankopplung der Gitterschwingungen für den angeregten Zustand n', so haben wir statt (1.28)

$$a_1^{nn'} = \Gamma^n/(\omega^n)^2 . \tag{1.38}$$

Die Gln. (1.22) bzw. (1.29) und (1.38) stiften den Zusammenhang zwischen der Elektronenwellenfunktion bzw. ihrem Variationsparameter und den Oszillatorverschiebungen.

Im nächsten Abschnitt wollen wir untersuchen, wie $\beta^n({}^nR^o) =: \beta_o^n$ aussieht, wenn wir temperaturabhängige Gitterruhelagen ${}^n\underline{R}^o$ haben.

§ 3 Gitterstatik

Die Elektronengleichung (1.15a) soll für feste, jedoch von der Temperatur und vom Elektronenzustand abhängige Lagen ${}^{n}\underline{R}_i$ der Gitterbausteine gelöst werden. Die ${}^{n}\underline{R}_i$ ergeben sich aus einer Gleichgewichtsbedingung zwischen den Störkräften und den Gitterreaktionskräften.

Äquivalent mit dem Lösen der Schrödingergleichung ist die Forderung, daß die Energie U_n (1.16) in bezug auf die gewählte Wellenfunktion und die Kernlagen minimalisiert werden soll (s. (1.34)):

$$\left.\frac{\partial U_n(\beta^n, {}^nR_k)}{\partial {}^nR_k}\right|_{{}^nR_k = {}^nR_k^0} = 0 \; ; \quad \frac{\partial U_n}{\partial \beta^n} = 0 \, . \tag{1.39}$$

Den Energieerwartungswert U_n stellen wir wie in früheren Arbeiten mit Hilfe von Ersatzpotentialen dar [1]. Die Ionen werden dabei mit $\frac{1}{n^2} = \frac{1}{1+\gamma}$ (n = Brechungsindex; $n^2 = \varepsilon_\infty$) abgeschirmt. γ ist in phänomenologischer Betrachtungsweise ein mittlerer Wert für die Polarisierbarkeit der Ionen pro Volumen [2]. Die Rechnung führen wir mit $\gamma = 0{,}82$ aus. $\hbar$ und die Elektronenmasse m sind 1 gesetzt; ${}^{n}\underline{R}_i$ sind die Lagen im gestörten Gitter, $\underline{R}_i$ die Momentanlagen im idealen Gitter.

$$U_n = \left(\psi_n(r), \left[-\tfrac{1}{2}\Delta - e_0\Phi_0'(r) - e_0\frac{1}{1-\gamma}\Phi_\alpha(r)\right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{\gamma}{1-\gamma} e_0\left(\Phi_\alpha(r) + \Phi_e(r)\right)\right]\psi_n(r)\right) \tag{1.40}$$

---

1) H. Stumpf [36]; L. Kern-Bausch [15]; A. Löffler [22]
2) Zur Theorie der Abschirmung s. H. Rampacher [32]

$$+\frac{1}{2}\sum_{i,k}{}'\left(\frac{e_i e_k}{|\underline{R}_i-\underline{R}_k|}+\frac{b}{|{}^n\underline{R}_i-{}^n\underline{R}_k|^q}\right)+\frac{1}{2}\frac{1}{1-\gamma}\sum_{i,k}{}'\left(\frac{e_i e_k}{|{}^n\underline{R}_i-{}^n\underline{R}_k|}\right.$$

$$\left.-\frac{e_i e_k}{|\underline{R}_i-\underline{R}_k|}\right)-e_o\left(\Phi_o'(\underline{R}_o)+\frac{1}{1-\gamma}\Phi_\alpha(\underline{R}_o)\right)-\sum_{j\neq 0}\frac{b}{|{}^n\underline{R}_j|^q}\quad .$$

Die einzelnen Terme in (1.40) sind wie folgt definiert:

$$\Phi_o'(\underline{r}) := \sum_{k\neq 0}\frac{e_k}{|\underline{r}-\underline{R}_k|} \approx \Phi_o(\underline{r})-\frac{e_o}{|\underline{r}|}\quad . \tag{1.40a}$$

Φ_o beschreibt das Coulomb-Potential des ungestörten Gitters (mit den Ruhelagen $\underline{R}_k^o$). An die Stelle des Anions bei $\underline{R}_o^o = \underline{0}$ tritt die Ladung $-e_o$.

$$\Phi_\alpha(\underline{r}) := \sum_{k\neq 0}\left(\frac{e_k}{|\underline{r}-{}^n\underline{R}_k|}-\frac{e_k}{|\underline{r}-\underline{R}_k|}\right) \approx \sum_{k\neq 0}\frac{\underline{M}_k\cdot(\underline{r}-\underline{R}_k)}{|\underline{r}-\underline{R}_k|^3}\quad . \tag{1.40b}$$

Φ_α wird durch den Verschiebungsdipol $\underline{M}_k = e_k({}^n\underline{R}_k - \underline{R}_k)$ erzeugt, der dadurch entsteht, daß das Fehlen des Anions das übrige Gitter in neue Lagen ${}^n\underline{R}_k$ zwingt.

$$\Phi_a(\underline{r}) := \begin{cases} -\frac{e_o}{|\underline{r}|} & \text{für } |\underline{r}|\geq|\underline{r}_a| \\ -\frac{e_o}{|\underline{r}_a|} & \text{für } |\underline{r}|<|\underline{r}_a| \end{cases}\quad ; \quad 1) \tag{1.40c}$$

ist das Potential der Anionenlücke.

---

1) Die Einführung solch eines Abschneideradius $|\underline{r}_a|$ und die Bestimmung seiner Größe durch Anpassung an die gemessene Absorptionsfrequenz geht auf A. Löffler [22] zurück. r_a ist in der Größenordnung eines Gitterabstandes.

Das eingefangene F-Zentren-Elektron gibt aufgrund seiner Ladungsverteilung Anlaß zu einem Potential

$$\Phi_e(\underline{r}) := \begin{cases} -\int \frac{e\,\psi(\underline{r}')\,\psi^*(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\,d\underline{r}' & \text{für } |\underline{r}| \geq |\underline{r}_a|; \\ \Phi_e(\underline{r}_a) & \text{für } |\underline{r}| < |\underline{r}_a|. \end{cases} \tag{1.40d}$$

Die übrigen Terme beschreiben die Gitter-Gitter-, die Lücken-Gitter- und die Lücken-Lücken-Wechselwirkung. Das Potential der Abstoßungskräfte wird durch $b/|{}^n\underline{R}_i - {}^n\underline{R}_k|^\eta$ approximiert; für KCl ist $\eta = 9$ [1].

Für den Grundzustand n des Elektrons setzen wir die Wasserstoff-s-Funktion

$$\psi_{s_0}(\underline{r}) = \pi^{-1/2}\,\beta^{3/2}\exp\{-\beta^\circ|\underline{r}|\} \tag{1.41}$$

an und erhalten für die Energie (j bedeutet Summation über Kugelschalen):

$$\begin{aligned} U_s(\beta^\circ, {}^\circ R_j) = {} & \frac{\beta^2}{2} - e^2\sum_{j>0} a_j\left[\frac{1}{R_j} - \left(\beta^\circ + \frac{1}{R_j}\right)\exp\{-2\beta^\circ R_j\}\right] \\ & - \frac{1}{1-\gamma}\,e^2\sum_{j>0} a_j\left[\frac{1}{{}^s R_j} - \left(\beta^\circ + \frac{1}{{}^s R_j}\right)\exp\{-2\beta^\circ\,{}^\circ R_j\}\right. \\ & \left. - \frac{1}{R_j} + \left(\beta^\circ + \frac{1}{R_j}\right)\exp\{-2\beta^\circ R_j\}\right] \\ & - \frac{\gamma}{1-\gamma}\,\frac{3}{8}\beta - e^2 a_0\,\frac{\gamma}{1-\gamma}\left(\beta + \frac{1}{|\underline{r}_a|}\right)\exp\{-2\beta|\underline{r}_a|\} + V({}^\circ R_k); \end{aligned} \tag{1.42}$$

---

1) M. Born und K. Huang [3] , S.26

$V(\underline{R}_k)$ hängt nicht mehr vom Variationsparameter ab. Die über den gesamten Mikroblock auszuführenden Summen lassen sich bewältigen, indem man zunächst über alle Ionen auf einer Kugelschale [1] und dann über alle Kugelschalen j summiert. Wegen der Kugelsymmetrie des Problems ergibt die Summation über die Teilchen auf der j-ten Schale nur einen mit einem alternierenden Vorzeichen behafteten Faktor a_j. $|a_j|$ ist diejenige Zahl, die angibt, auf wieviele verschiedene Arten man $\sqrt{j} = \sqrt{i^2 + k^2 + l^2}$ aus dem Zahlentripel (i, k, l) darstellen kann.

Die Bedingungen (1.39) liefern die Bestimmungsgleichungen für den Variationsparameter β und für die von der Störung verursachten Kräfte $\underline{K}$ auf das Gitter. Da diese Kräfte mit der Entfernung vom Störzentrum, das wir am Ort $\underline{R}_o^o$ lokalisieren, sehr stark abnehmen, behandeln wir nur ihre Wirkung auf die Nachbarn erster, zweiter und dritter Ordnung.

Die durch die Störkräfte hervorgerufenen Verschiebungen aus den Ruhelagen $\underline{R}_k^o$ des idealen Gitters in neue Ruhelagen $\underline{n_{R_k^o}}$ sind

$$\underline{n_{y_k^i}} = \underline{n_{R_k^o}}^i - \underline{R_k^o}^i \,. \qquad (1.43)$$

Wegen der hohen Symmetrie des Problems genügt es, jeweils nur die Auslenkungen in einer Richtung (hochgestellter Index i = 1) anzugeben. Wir werden also explizit y_1^1, y_2^1 und y_3^1 ausrechnen, und zwar mit der "Kehrmatrixtechnik", die von Stumpf und Mitarbeitern ausgearbeitet wurde.[2]

Der Zusammenhang zwischen den relativen Verschiebungen und den Störkräften $\underline{K}$ ist für den Elektronenzustand s durch

---

1) auf der j-ten Schale liegen entweder nur Kationen oder nur Anionen.

2) H. Stumpf [36]; H. Gross und F. Wahl [40]

die Gittergleichung

$$ {}^{\Delta}y_k^1 = \sum_{\ell} R_{k\ell} K_\ell (y_k^1, \beta^{\Delta}) \qquad (1.44) $$

gegeben. Die Matrix R, die sog. Umkehr- oder Reziprokmatix beschreibt die Reaktion eines idealen Kristalls auf eine eingebrachte Störung. In einer früheren Arbeit [1] haben wir bereits die Kehrmatrix für verschiedene Alkalihalogenide für $T \approx 0$ bestimmt und sind auf ihre Bedeutung und Anwendung eingegangen. Zur gitterstatischen Bestimmung der Ruhelagen der Ionen in der Umgebung des F-Zentrums in Abhängigkeit von der Temperatur müssen wir aber die Kehrmatrix für wenigstens zwei weitere Temperaturpunkte kennen. Wir wählen die Temperaturen 20 K und 320 K und berechnen dafür die Reziprokmatrix von KCl wie in der zitierten Arbeit [15], und zwar mit den temperaturabhängigen Meßgrößen d (Gitterkonstante) und c_{ik}, den Voigtschen Konstanten [2]. Die numerischen Ergebnisse referieren wir im Anhang B.

Um (1.44) zu lösen, wenden wir ein Iterationsverfahren an: Mit einem geeigneten Anfangswert $\beta^{(0)\Delta}$ berechnen wir $y_k^{(0)1}$ aus (1.44); mit diesem Wert gewinnt man dann $\beta^{(1)\Delta}$ aus der zweiten Bedingungsgleichung von (1.39) und im nächsten Schritt wieder neue Relativverschiebungen $y_k^{(1)1}$. Dieses Verfahren wird solange fortgesetzt, bis der relative Fehler für den Variationsparameter eine vorgegebene Schranke unterschreitet. Als Endwerte liefert dieses Verfahren den statischen Variationsparameter β_0^{Δ} und die statischen Gleichgewichtslagen ${}^{S}\underline{R}_k^0$ (aus Gl. (1.43)).

---

1) L. Kern-Bausch [15]

2) G. Leibfried und H. Hahn [21]

Die numerischen Ergebnisse für Teilchen der Ordnung 1...3 [1] sind für den s-Zustand in Tabelle 1 zusammengestellt; sie gelten für KCl und einen Abschneideradius $|\underline{r}_a| = 1{,}8\ d$ (d = Gitterkonstante).

	≈0 K	20 K	320 K
y_1	-1,12	-1,13	-2,32
y_2	-0,50	-0,58	-1,18
y_3	+0,14	+0,13	-0,08
β_o^Δ	$5{,}3\cdot10^7$	$5{,}3\cdot10^7$	$5{,}3\cdot10^7$

Tabelle 1. Die y_i sind - in % der Gitterkonstanten - die Auslenkungen in x-Richtung der Teilchen i-ter Ordnung aus ihren Lagen im idealen Gitter. Die radialen Auslenkungen wären durch $y_i\sqrt{i}$ gegeben. Pluszeichen bedeutet eine Verschiebung nach außen (gegenüber der Ideallage), β_o^Δ hat die Benennung cm^{-1}.

Aus Tabelle 1 entnehmen wir folgende bemerkenswerten Ergebnisse:

1. Je nach Temperatur haben die nächsten Nachbarn des F-Zentrums andere Lagen, und zwar sind sie bei höherer Temperatur deutlich enger um die Störung gruppiert als bei niedrigerer Temperatur - und dies, obwohl die Gitterkonstante bei höherer Temperatur einen größeren Wert hat [2].
2. Die von der Temperatur herrührende Änderung der gitterstatischen Ruhelagen hat keinerlei Einfluß auf die "statische" Elektronendichte - der statische Variationsparameter β_o^Δ des s-Zustandes bleibt stets der nämliche.

An diesen Aussagen ändert sich nichts, wenn wir den Abschneideradius ändern.

---

1) vgl. Abb. 4: Die Teilchen 1. Ordnung sind die Teilchen mit den Nummern 1...6, die 2. Ordnung 7...18, die 3. Ordnung 19... 26.

2) $d_0 = 3{,}11$ Å; $d_{20} = 3{,}117$ Å; $d_{320} = 3{,}145$ Å

Aus den Punkten 1 und 2 ziehen wir die nachstehenden Folgerungen:

Das F-Zentrum und seine Umgebung zeigen lokal ein anderes Temperaturverhalten als der übrige Kristall; denn bei steigender Temperatur weitet sich der Kristall allseitig auf und drückt dabei die Umgebung des F-Zentrums zusammen.

Die für unser Anliegen - die Erklärung des Temperaturgangs der F-Bande - wichtigere Aussage entnehmen wir Punkt 2: Die Temperaturabhängigkeit der statischen Gittergleichgewichtslagen überträgt sich nicht auf den statischen Anteil des Variationsparameters β_o und damit nicht auf β und damit auch nicht auf die Differenz der Oszillatorruhelagen. Zu einem temperaturabhängigen Variationsparameter gelangen wir nur über die dynamischen Kopplungskoeffizienten A_j (1.33), also über temperaturabhängige Oszillatorlagen $\hat{q}$, die wir im nächsten Kapitel durch Minimalisierung der freien Energie berechnen.

Kap. II Bestimmung der Gleichgewichtslagen aus der freien Energie

In unserer Abhandlung haben wir bislang "nichtlineare" Effekte außer acht gelassen. Darunter versteht man in der Festkörperliteratur einmal anharmonische Effekte in der Ionenbewegung und zum anderen Effekte höherer Ordnung bei der Entwicklung des elektronischen Dipolmoments [1]. Die ersteren werden von Termen des Kristall-Hamiltonoperators der Ordnung 3 oder höher in den Auslenkungen aus den Gleichgewichtslagen geliefert. Die im Zusammenhang mit dem Dipolmoment erwähnten nichtlinearen Effekte resultieren aus Termen 2. und höherer Ordnung in den Gitterauslenkungen. Um diese nichtlinearen Dipolmomenteffekte zu verstehen und um zu zeigen, an welcher Stelle wir uns mit der linearen Näherung bzw. im ersten Fall mit der harmonischen Approximation des Hamiltonoperators begnügt oder nicht begnügt haben, werden wir im folgenden Paragraphen näher auf diese nichtlinearen Effekte eingehen.

---

1) Miles V. Klein [17], S. 514

§ 1 Nichtlineare Effekte

a) Der anharmonische Kristall

Wir zerlegen den Hamiltonoperator des Kristalls jetzt in

$$H = H_0 + W . \tag{2.1}$$

In H_0 sind die kinetische Energie des Kristalls und der harmonische Teil $\Phi_0 + \Phi_2$ der potentiellen Energie Φ zusammengefaßt, W enthält die anharmonischen Terme (Φ_3, Φ_4 und evtl. höhere) der um die Gleichgewichtslagen $\underline{R}^{0m}_{\mu}$ der Gitterbausteine entwickelten potentiellen Energie.

$$\Phi\left(\underline{R}^{0m}_{\mu} + \hat{\underline{u}}^{m}_{\mu}\right) = \Phi_0\left(\underline{R}^{0m}_{\mu}\right) + \sum_{m,\mu,i} \Phi^{m}_{\mu i}\, \hat{u}^{m}_{\mu i} +$$

$$+ \frac{1}{2!} \sum_{\substack{m,\mu,i \\ n,\nu,j}} \Phi^{m\,n}_{\mu i\, \nu j}\, \hat{u}^{m}_{\mu i}\, \hat{u}^{n}_{\nu j} + \frac{1}{3!} \sum \ldots = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \ldots . \tag{2.2}$$

Die Auslenkungen $\hat{\underline{u}}^{m}_{\mu}$ des μ-ten Ions der mit $\underline{m}$ gekennzeichneten Elementarzelle aus den Ruhelagen $\underline{R}^{0m}_{\mu}$ lassen sich in der üblichen Weise [1] unitär auf Normalkoordinaten transformieren [2]:

$$\hat{\underline{u}}^{m}_{\mu} = \sqrt{\frac{\hbar}{2sN M_\mu}} \sum_{\alpha} \frac{1}{\sqrt{\omega_\alpha}}\, \underline{e}_\mu(\alpha)\, e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}^{0m}_{\mu}} \left(b_\alpha - b^{+}_{-\alpha}\right) ; \tag{2.3}$$

b und b^{+} sind Vernichtungs- bzw. Erzeugungsoperator für ein Phonon $(\underline{k},\sigma)$ und erfüllen die Vertauschungsrelationen $[b_\alpha, b^{+}_{\alpha'}] = \delta_{\alpha\alpha'}$; $[b_\alpha, b_{\alpha'}] = [b^{+}_{\alpha}, b^{+}_{\alpha'}] = 0$, die $\underline{e}_\mu(\alpha)$ sind die Eigenvektoren der Bewegungsgleichung des Gitters.

---

1) s. z. B. G. Leibfried [20], Ziff. 49, W. Ludwig [24], S. 111 und auch Gl. (1.18)

2) s = Anzahl der Teilchen pro Elementarzelle
N = Anzahl der Elementarzellen
$-\alpha = (-\underline{k},\sigma)$; dabei steht α für $(\underline{k},\sigma)$ und kennzeichnet ein Phonon mit dem Wellenvektor $\underline{k}$ und dem Polarisationszustand σ; $\omega_\alpha = \omega_{-\alpha}$.

Mit der Transformation (2.3), der sog. q-Darstellung [1], ist H_o der Hamiltonoperator für ein System unabhängiger Oszillatoren

$$H_o = \Phi_0\left(\underline{R}^{om}_{\mu}\right) + \sum_{\alpha} \hbar\omega_\alpha \left(b^+_\alpha b_\alpha + \frac{1}{2}\right) . \qquad (2.4)$$

Die Kopplungsparameter Φ_1, Φ_3 usw. lassen sich in dieser Darstellung ebenfalls anschreiben (nur durch entsprechend kompliziertere Ausdrücke). Φ_1 verschwindet übrigens, wenn die Lagen $\underline{R}^{om}_{\mu}$ die potentielle Energie minimalisieren; diese $\underline{R}^{om}_{\mu}$ entsprechen z. B. bei endlichen Temperaturen nicht notwendig den Gleichgewichtslagen.

Eine Theorie heißt harmonisch, wenn in (2.2) Terme von höherer als 2. Ordnung in den Auslenkungen weggelassen sind und außerdem um die durch das Minimum der potentiellen Energie definierten Lagen entwickelt wurde.

Man kann anharmonische Kopplungen in niederster Ordnung schon berücksichtigen, wenn man sich in (2.2) zwar auf quadratische Terme beschränkt, als Gleichgewichtslagen aber diejenigen einsetzt, die die freie Energie minimalisieren. Anders ausgedrückt, man betrachtet die Lagen in (2.2) zunächst als freie Parameter, die erst dann bestimmt werden, wenn die freie Energie aufgestellt ist. Eine solche Theorie nennt man quasiharmonisch.

Entwickelt man die q-Darstellung des Kristalls (2.2) um Gleichgewichtslagen, die durch Minimalisierung der Helmholtzschen freien Energie F(V,T) bestimmt sind, so verur-

---

1) Die Relationen zwischen den b-Operatoren und den Normalkoordinaten q_α bzw. den zu q_α konjugierten Impulsen p_α lauten ($C_\alpha = \sqrt{\frac{M}{2\hbar\omega_\alpha}}$):

$b_\alpha = C_\alpha(\omega_\alpha q_\alpha + ip_\alpha)$; $b^+_\alpha = C_\alpha(-\omega_\alpha q_{-\alpha} + ip_{-\alpha})$;
$b_\alpha - b^+_{-\alpha} = 2C_\alpha\omega_\alpha q_\alpha$; $-q^+_\alpha = q_{-\alpha}$; $-p^+_\alpha = p_{-\alpha}$.

sachen anharmonische Terme eine Änderung der Phononenfrequenzen, einen zusätzlichen Beitrag zur Halbwertsbreite, sowie eine Asymmetrie der Phononen-Absorptionsbande und Phononen-Emissionsbande. Eine ausführliche Behandlung dieser anharmonischen Effekte findet man bei LUDWIG [1]. Es handelt sich hier um temperaturabhängige Effekte für den ungestörten Kristall.

Anstatt durch die quasiharmonische Näherung kann man die Anharmonizität der Ionenbewegung auch direkt mit anharmonischen Gitterschwingungen beschreiben. Deshalb koppeln wir anharmonische Schwingungen an das F-Zentrum an und untersuchen deren Einfluß auf die Absorptionsbande. Eine Temperaturverschiebung der F-Bande könnte man sich aufgrund der Nichtäquidistanz der Energieniveaus und der geänderten Besetzungswahrscheinlichkeit anharmonischer Oszillatoren erhoffen. Die Ergebnisse in Anhang C zeigen, daß man wohl eine gewisse Temperaturverschiebung erhält, daß aber andererseits die Kurven sehr unsymmetrisch werden. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß an das F-Zentrum im wesentlichen harmonische Schwingungen ankoppeln.

In Kap. I haben wir uns mit Termen 2. Ordnung begnügt (s. Gl. (1.24)), zumindest für den Gesamthamiltonoperator (ungestörtes Gitter + F-Zentrum) (s. Gl. (1.15b)). Für den ungestörten Kristall wurden temperaturabhängige Elastizitätskonstanten und Gitterkonstanten mit in die Rechnung einbezogen, und so implizit Anharmonizitäten des ungestörten Kristalls mitberücksichtigt [2]. Das ungestörte Gitter wurde also in quasiharmonischer Näherung behandelt; dagegen haben wir das F-Zentrum selbst harmonisch approximiert. Unsere errechneten Gleichgewichtslagen sind als Minimallagen einer temperaturabhängigen potentiellen Energie zwar temperaturabhängig, sie minimalisieren aber nicht die freie Energie des Gesamtproblems.

---

1) W. Ludwig [24], Kap. VII

2) Die thermische Ausdehnung und die Temperaturabhängigkeit der elastischen Größen sind mit den anharmonischen Ausdrücken 3. und 4. Ordnung korreliert (s. W. Ludwig [24]).

Einen entscheidenden Hinweis, daß wir die gesuchten Oszillatorlagen temperaturabhängig zu bestimmen haben (wir können dies durch eine quasiharmonische Beschreibung des gesamten Kristalls erreichen), liefern vor allem die nichtlinearen Dipolmomenteffekte: Wir werden nämlich sehen, daß die durch die Oszillatornullpunktslagen festgelegte Energie des vertikalen Übergangs $E_o + \Delta E$ (s. Abb. 1) das Maximum der Absorptionsbande angibt und daß dieses Maximum temperaturabhängig wird, sobald man anstelle der in $\hat{q}$ linearen (l) Elektron-Gitter-Wechselwirkung $u_n = (\Psi_n, H_{EL} \Psi_n) = (u_n)_l$ (s. Gl. (1.19)) eine nichtlineare Wechselwirkung durch Hinzunahme eines in $\hat{q}$ quadratischen (quad) Gliedes einführt: $u_n = (u_n)_l + (u_n)_{quad}$ [1].

b) Die Momenten-Methode

Wir gehen zu Gl. (1.5) zurück, die besagt, daß die Absorption proportional ist zur Spektralfunktion

$$f(E) = A_v \sum_{m'} |\langle m'|m\rangle|^2 \delta(E_{m'}^{n'} - E_m^n - E) , \qquad (2.5)$$

die die Gestalt der Bande beschreibt; dabei sind die Näherungen (1.6) und (1.7) bereits berücksichtigt. E_m^n bzw. $E_{m'}^{n'}$ sind die Eigenzustände des Oszillators im Grundzustand (n) bzw. angeregten Zustand (n'): $H_G^n|m\rangle = E_m^n|m\rangle$ bzw. $H_G^{n'}|m'\rangle = E_{m'}^{n'}|m'\rangle$, dabei ist H_G^n der Gitter-Hamiltonoperator (s. Gl. (1.15b)). Summiert wird über die Oszillatorendzustände m', und die thermische Mittelung (bezeichnet mit Av) soll über alle Anfangszustände m erfolgen; damit steckt in Gl. (2.5) auch der temperaturabhängige Teil der Besetzungszahl N_{nm} (1.12).

Anstatt die Absorptionskurve durch die Verteilung f(E) darzustellen, kann man sie auch durch die Momente von f(E) beschrei-

---

1) Ch. H. Henry [8]

ben [1]. LAX [2] hat 1952 diese sog. Momenten-Methode als erster auf den Fall optischer Übergänge angewandt; von HENRY, SCHNATTERLY und SLICHTER [3] wurde sie 1965 neu überdacht.

Das nullte Moment ist definiert als

$$A = \int f(E)dE = A_m^v \sum_{m'} |\langle m'|m\rangle|^2 , \qquad (2.6)$$

dies ist die Fläche unter der Kurve f(E). A hat als Integral über eine Verteilungsfunktion den Wert 1; dies folgt auch aus den Orthonormalitätseigenschaften der Hermiteschen Polynome (1.8).

Das 1. Moment oder der "Schwerpunkt" der Kurve ist

$$\begin{aligned}\bar{E} &= A^{-1} \int Ef(E)dE = A_m^v \sum_{m'} |\langle m'|m\rangle|^2 (E_{m'}^{n'} - E_m^n) \\ &= A_m^v \sum_{m'} (\langle m|m'\rangle E_{m'}^{n'} \langle m'|m\rangle - \langle m|m'\rangle \langle m'|m\rangle E_m^n) \qquad (2.7) \\ &= A_m^v \langle m|H_G^{n'} - H_G^n|m\rangle ;\end{aligned}$$

das letzte Gleichheitszeichen folgt aufgrund der Spektraldarstellung $H_G^{n'} = \sum_{m'} |m'\rangle E_{m'}^{n'} \langle m'|$. Mit der in $\hat{q}$ linearen Näherung (1.19) für U_n bzw. $U_{n'}$ (1.23) erhält man für (2.7)

$$\begin{aligned}\bar{E} = u_{n'}({}^{n'}R^o) - u_n({}^nR^o) + (\Gamma^{n'} - \Gamma^n) A_m^v \langle m|\hat{q}^n|m\rangle \\ + \Gamma^{n'} a^{nn'} A_m^v \langle m|m\rangle . \qquad (2.8)\end{aligned}$$

Führt man die Bezeichnungen von Abb. 1 ein und setzt $\Gamma^{n'} a^{nn'} =: \Delta E$, so steht mit

---

1) s. M. H. L. Pryce [31], S. 437, und Ch. H. Henry und Ch. P. Slichter [10], S. 369 ff.

2) M. Lax [19]

3) Ch. H. Henry, S. E. Schnatterly und Ch. P. Slichter [9]

$$\bar{E} = E_o^{n'} - E_o^n + \Delta E \qquad (2.9)$$

gerade die Energie des vertikalen Übergangs $E_o + \Delta E$ da; denn $\langle m|\hat{q}|m\rangle$ verschwindet.

Üblicherweise bezieht man die höheren Momente der Kurve auf $\bar{E}$. Das k-te Moment ist dann definiert als

$$\langle E^k\rangle = A^{-1}\int (E - \bar{E})^k f(E)dE = A^{-1}A_m \sum_{m'} |\langle m'|m\rangle|^2 (E_{m'}^{n'} - E_m^n - \bar{E})^k . \qquad (2.10)$$

Nehmen wir anstelle von (1.19) eine Wechselwirkung der Form $u_n = (u_n)_1 + (u_n)_{quad}$ an, so werden auch die Momente Funktionen dieser nichtlinearen Elektron-Gitter-Wechselwirkung. Bei der Berechnung der vom quadratischen Glied stammenden Zusatzglieder fallen wegen

$$0 = \langle\hat{q}_i\rangle = \langle\hat{q}_i\hat{q}_j^2\rangle = \langle\hat{q}_i^3\rangle = \langle\hat{q}_i\hat{q}_j\hat{q}_k\rangle = \ldots \qquad (2.11)$$

alle in $\hat{q}$ ungeraden Terme weg. Wir fassen $(u_n)_{quad}$ als Störung auf und beschränken uns auf die störungstheoretischen Korrekturen 1. Ordnung in $(u_n)_{quad}$; dies bedeutet, daß z. B. beim 2. Moment die Entwicklung nach Gliedern der Ordnung 3 in $\hat{q}$ abgebrochen wird:

$$\langle E^2\rangle \sim u_n u_n = (u_n)_1(u_n)_1 + (u_n)_1(u_n)_{quad} + (u_n)_{quad}(u_n)_1 . \qquad (2.12)$$

Die letzten beiden Terme fallen wegen (2.11) weg. In dieser Näherung bewirkt also die quadratische Elektron-Gitter-Wechselwirkung bei den Momenten A, $\langle E^2\rangle$ usw. keinen zusätzlichen Beitrag.

Dagegen erhalten wir Korrekturen zu den Momenten $\bar{E}$, $\langle E^3\rangle$ usw.; z. B. tritt im 1. Moment $\bar{E}$ (Gl. (2.9)), das das Maximum der Verteilungskurve bestimmt, aufgrund von

$$\underset{m}{Av} \langle m|\hat{q}^2|m\rangle = \frac{\hbar}{2M\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) =: \langle \hat{q}^2 \rangle \qquad (2.13)$$

ein zusätzlicher temperaturabhängiger Term auf [1]. M und ω sind Masse und Frequenz des durch $\hat{q}$ beschriebenen harmonischen Oszillators.

Die vorstehende Momentenbetrachtung bedeutet für uns, daß wir auch bei der Behandlung des F-Zentrums eine nichtlineare Elektron-Gitter-Wechselwirkung anzusetzen haben, wenn wir ein temperaturabhängiges Absorptionsmaximum erhalten wollen.

---

1) Gl. (2.13) ergibt sich nach Einführung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren b^+ und b für $\hat{q}$ (s. S. 24 Fußn. 1) über die mittlere thermische Besetzungszahl

$$\langle b^+ b \rangle = \frac{\mathrm{Sp}\ e^{-\tau H}\ b^+ b}{\mathrm{Sp}\ e^{-\tau H}} .$$

H ist der Hamiltonoperator des durch b^+ und b beschriebenen harmonischen Oszillators; $\tau = 1/(kT)$.

§ 2 Quasiharmonische Näherung

Die quasiharmonische Theorie startet analog zu (2.4) ($H_o = \Phi_o + \Phi_2$) mit der quasiharmonischen Helmholtzschen freien Energie ($F = -kT \ln Z$; Z = Zustandssumme [1])

$$F_{qh} = \Phi_o(R\underline{\underline{m}}_\mu) + kT \sum_\alpha \ln \left\{ 2\sinh\left[\hbar\omega_\alpha/(2kT)\right]\right\} \quad ; \qquad (2.14)$$

dies ist, abgesehen davon, daß Φ_o und die Frequenzen ω_α von den Parameterpositionen $R\underline{\underline{m}}_\mu$ abhängen, die harmonische Energie. Formal haben alle Gleichungen, die man in der harmonischen Theorie ableitet, das gleiche Aussehen wie die in einer quasiharmonischen Theorie abgeleiteten; man muß nur alle Lagen durch die thermischen Gleichgewichtslagen ersetzen. Diese Lagen wollen wir für das F-Zentrum bestimmen.

a) Modell

In den §§ I.1 und I.2 haben wir den Mechanismus der Elektron-Gitter-Kopplung erläutert, ohne auf den Charakter und die Symmetrie der ankoppelnden Schwingungen einzugehen. Jetzt müssen wir unsere Vorstellungen von den Störschwingungen präzisieren; außerdem werden wir eine quadratische Elektron-Phonon-Wechselwirkung zugrunde legen:

An das F-Zentrum soll eine einzige Schwingung ankoppeln, von der wir wegen der Symmetrie des Problems annehmen können, daß es sich um eine Radialschwingung handelt. Diese Schwingung (ihre Koordinate bezeichnen wir mit $\hat{q}_{op}$) sei eine Linearkombination der Eigenschwingungen des optischen Spektrums, das als entartet vorausgesetzt wird. Wir konstruieren also ein Wellenpaket innerhalb des optischen Bandes, behandeln somit keine lokalisierte Schwingung; in jüngster Zeit hat sich in der Literatur dafür der Begriff pseudolokalisierte Schwingung

---

1) s. z. B. R. Becker [2]

eingebürgert [1]. Die Masse dieses ankoppelnden Oszillators bezeichnen wir mit M_{op}, seine effektive Frequenz mit ω_{op}. Das gesamte Phononenfeld des Kristalls wird durch Einbringen eines F-Zentrums nur unmerklich verändert; wir rechnen daher auch im gestörten Kristall mit den Eigenschwingungen des idealen Gitters.

Für die Elektronenwellenfunktion setzen wir wieder die einparametrige Testfunktion (1.31) an und behalten wie in (1.32) die lineare Ankopplung am Variationsparameter bei:

$$\beta^n(R) = \beta^n({}^nR^o) + A^n_{op}\,\hat{q}_{op}\,. \tag{2.15}$$

Die Energie U_n zerlegen wir analog zu (1.16) und approximieren den nur vom Gitter abhängigen Teil als freies Phononenfeld

$$U_n(\hat{q}_{op}) = \ddot{u}_n(\hat{q}_{op}) + \tfrac{1}{2}\,M_{op}\omega^2_{op}\,\hat{q}_{op}\,\hat{q}_{op}\,. \tag{2.16}$$

Die Nullage q^o_{op} der Schwingung

$$\hat{q}_{op} = q^o_{op} + \bar{q}_{op} \tag{2.17}$$

soll sich im Elektronengrundzustand n so einstellen, daß der Oszillator im thermischen Gleichgewicht mit dem übrigen Gitter ist; man benützt sozusagen die akustischen Phononen als Temperaturbad - mit anderen Worten, q^o_{op} ist bestimmt als diejenige Lage, die $\langle U_n(\hat{q}_{op})\rangle \equiv F_{qh}$ (2.14) minimalisiert, also durch

$$\left.\frac{\partial\langle U_n(\hat{q}_{op})\rangle}{\partial\hat{q}_{op}}\right|_{\hat{q}_{op}=q^o_{op}} = 0\,. \tag{2.18}$$

Zur Behandlung von (2.18) müssen wir uns der Elektron-Gitter-Wechselwirkungsenergie des F-Zentrums $u_n(\underline{R}^o_j, {}^n\underline{R}^o_j, \underline{\hat{u}}_j, \hat{q}_{op})$ zuwenden. u_n ist eine Funktion der Ruhelagen des ungestörten

1) M. V. Klein [17], S. 431; K. K. Rebane [33]

Gitters $\underline{R}_j^o$, der vom Zustand des F-Elektrons abhängigen Gleichgewichtslagen ${}^n\underline{R}_j^o$ (die in Kap. I, § 3 bestimmt wurden), der Auslenkungen $\hat{\underline{u}}_j$ aus den Ruhelagen (${}^n\underline{R}_j = {}^n\underline{R}_j^o + \hat{\underline{u}}_j$; $\underline{R}_j = \underline{R}_j^o + \hat{\underline{u}}_j$) [1] - also der Momentanlagen des gestörten und des ungestörten Gitters - und der ankoppelnden Schwingung $\hat{q}_{op}$. Der Zusammenhang zwischen dem $\hat{\underline{u}}$-Feld und den Gitterschwingungen $\hat{q}$ ist durch Gl. (1.18) gegeben.

Im Einklang mit den Überlegungen in § 1,b dieses Kapitels und im Gegensatz zu (1.19) erweitern wir die Entwicklung der elektronischen Energie um ein Glied 2. und 3. Ordnung [2]:

$$u_n(\hat{q}_{op}) = f^o(\underline{R}_j^o, {}^n\underline{R}_j^o, 0, 0) + \qquad (2.19)$$
$$+ \frac{1}{2!} f''(\underline{R}_j^o, {}^n\underline{R}_j^o, 0, 0)\, \hat{q}_{op}\, \hat{q}_{op} + \frac{1}{3!} f'''(\ldots)\, \hat{q}_{op}\, \hat{q}_{op}\, \hat{q}_{op};$$

mit (2.17) erhält man dann für die thermisch gemittelte Energie

$$\langle u_n(\hat{q}_{op}) \rangle = f^o(\underline{R}_j^o, {}^n\underline{R}_j^o, 0, 0) +$$
$$+ \frac{1}{2!} f''(\ldots)\, (q_{op}^o\, q_{op}^o + \langle \bar{q}_{op}\, \bar{q}_{op} \rangle) + \qquad (2.20)$$
$$+ \frac{1}{2!} f'''(\ldots) \langle \bar{q}_{op}\, \bar{q}_{op} \rangle\, q_{op}^o + \text{höhere Potenzen in } q_{op}^o;$$

dabei wurde die Mittelung über die Auslenkungen $\bar{q}_{op}$ vorgenommen, die Mittelung über Gitterauslenkungen wurde schon in (2.13) angeschrieben. Setzen wir (2.20) in Gl. (2.16) ein, so gelangen wir über (2.18) zur Bestimmungsgleichung für die Ruhelagen q_{op}^o:

$$f''(\ldots)\, q_{op}^o + \frac{1}{2!} f'''(\ldots) \langle \bar{q}_{op}\, \bar{q}_{op} \rangle + M_{op}\, \omega_{op}^2\, q_{op}^o = 0 . \qquad (2.21)$$

---

1) Wie aus den Gln. (1.40) und (2.22) ersichtlich, stehen im Ausdruck für die Energie sowohl die Momentanlagen des idealen Gitters $\underline{R}_j$ als auch die Momentanlagen des vom Elektronenzustand n abhängigen gestörten Gitters ${}^n\underline{R}_j$.

2) In (2.19) entfällt das lineare Glied, da (2.16) um die statischen Lagen entwickelt wurde; in (1.23) dagegen enthält V(R) einen in q linearen Kompensationsterm.

b) Bestimmungsgleichung

Um (2.21) auswerten zu können, müssen wir die einzelnen Terme näher betrachten. Für die elektronische Energie setzen wir nach (1.40) und den Definitionen (1.40a) bis (1.40d) den Ausdruck

$$u_n = (\psi^n, \Big[H_{\text{elektron}} - e \sum_{k\neq 0} \Big(\frac{e_k}{|\underline{r} - \underline{R}_k|} + \frac{1}{1-\gamma} \Big(\frac{e_k}{|\underline{r} - {}^n\underline{R}_k|} - \frac{e_k}{|\underline{r} - \underline{R}_k|}\Big)\Big)\Big]\psi^n) \tag{2.22}$$

mit den Momentanlagen $\underline{R}_k$ für das ungestörte Gitter und ${}^n\underline{R}_k$ für den Realkristall. Berechnet man (2.22) mit der Elektronenwellenfunktion ψ^n für den Grundzustand (1.41) und mit dem Variationsparameter β^s (2.15), so gilt für den s-Zustand (s. (1.42)):

$$u_s = \frac{\hbar^2}{m_{el}} \frac{(\beta^\Delta)^2}{2} - e^2 \frac{3\gamma}{1-\gamma} \frac{\beta^\Delta}{8} - a_0 e^2 \frac{\gamma}{1-\gamma} \Big(\beta^\Delta + \frac{1}{|\underline{r}_a|}\Big) \exp\{-2\beta^\Delta |\underline{r}_a|\}$$

$$- e^2 \sum_{j\geq 1} a_j \Big[\frac{1}{R_j} - \Big(\beta^\Delta + \frac{1}{R_j}\Big) \exp\{-2\beta^\Delta R_j\}\Big] \tag{2.23}$$

$$- \frac{e^2}{1-\gamma} \sum_j a_j \Big[\frac{1}{{}^\Delta R_j} - \Big(\beta^\Delta + \frac{1}{{}^\Delta R_j}\Big) \exp\{-2\beta^\Delta {}^\Delta R_j\} - \frac{1}{R_j} + \Big(\beta^\Delta + \frac{1}{R_j}\Big) \cdot \exp\{-2\beta^\Delta R_j\}\Big].$$

Die Entwicklungskoeffizienten f" und f"' in (2.21) sehen wie folgt aus:

$$f'' = \frac{\partial^2 u_s}{\partial^2 \hat{q}_{op}} + 2 \sum_k \frac{\partial^2 u_s}{\partial \underline{\hat{u}}_k \partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_k}{\partial \hat{q}_{op}} + \tag{2.24a}$$

$$+ \sum_{k,l} \frac{\partial^2 u_s}{\partial \underline{\hat{u}}_k \partial \underline{\hat{u}}_l} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_k}{\partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_l}{\partial \hat{q}_{op}} \Bigg|_{\hat{q}_{op}=q^o_{op}, \underline{\hat{u}}_j=0}$$

$$f''' = \frac{\partial^3 u_s}{\partial^3 \hat{q}_{op}} + 3 \sum_k \frac{\partial^3 u_s}{\partial \hat{q}_{op}\, \partial \hat{q}_{op}\, \partial \hat{\underline{u}}_k} \frac{\partial \hat{\underline{u}}_k}{\partial \hat{q}_{op}}$$

$$+ 3 \sum_{k,l} \frac{\partial^3 u_s}{\partial \hat{q}_{op}\, \partial \hat{\underline{u}}_k\, \partial \hat{\underline{u}}_l} \frac{\partial \hat{\underline{u}}_l}{\partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \hat{\underline{u}}_k}{\partial \hat{q}_{op}} \qquad (2.24b)$$

$$+ \sum_{k,l,p} \frac{\partial^3 u_s}{\partial \hat{\underline{u}}_k\, \partial \hat{\underline{u}}_l\, \partial \hat{\underline{u}}_p} \frac{\partial \hat{\underline{u}}_p}{\partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \hat{\underline{u}}_l}{\partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \hat{\underline{u}}_k}{\partial \hat{q}_{op}} \Bigg|_{\hat{q}_{op}=q^o_{op},\, \hat{\underline{u}}=0}$$

In der Transformationsgleichung (2.3) sind akustische und optische Schwingungen des idealen Gitters erfaßt. Vernachlässigen wir die Kopplung zwischen beiden, so können wir die Ausdrücke $\frac{\partial \hat{\underline{u}}_k}{\partial \hat{q}_{op}}$ weiter behandeln. Dazu fassen wir vorübergehend je ein Kation der Masse M_+ (1) und ein benachbartes Anion der Masse M_- (2) zu einer Elementarzelle mit dem Index $\underline{m}$ zusammen und führen in der üblichen Weise Schwerpunkts- und Relativauslenkungen der Zelle ein:

$$\hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{Rel} = \hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{1} - \hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{2},$$

$$\hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{Schw} = \frac{M_-}{M} \hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{1} + \frac{M_+}{M} \hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{2}; \qquad (2.25)$$

$M = M_+ + M_-$ und $\hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{1/2}$ = Auslenkung des Kations/Anions der Zelle m. Umgeformt lautet (2.25):

$$\hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{1} = \frac{M_+}{M} \hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{Rel} + \hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{Schw},$$

$$\hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{2} = -\frac{M_-}{M} \hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{Rel} + \hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{Schw}. \qquad (2.26)$$

Für kleine $\underline{k}$-Vektoren bzw. bei einem Massenverhältnis $M_1/M_2 \approx 1$ für alle $\underline{k}$-Vektoren kann man in guter Näherung die Relativbewegung der Zellen $\hat{\underline{u}}_{\underline{m}}^{Rel}$ den Eigenschwingungen des optischen Zweiges zuordnen und die Schwingungszustände des aku-

stischen Zweiges der Bewegung der Zellenschwerpunkte. Auch wir wollen uns mit dieser Näherung begnügen und ersetzen die Ableitung $\frac{\partial \hat{\underline{u}}_k}{\partial \hat{q}_{op}}$ (k sei ein Teilchen aus der Zelle m) nach (2.26) durch die Ableitung der im wesentlichen von den optischen Schwingungen hervorgerufenen Relativauslenkungen der Zellen.

Schreibt man einen Ableitungsterm an, so wird offensichtlich, daß man die Einführung von Elementarzellen ebensogut wieder vergessen kann:

$$\sum_k \frac{\partial u_s}{\partial \underline{u}_k} \frac{\partial \hat{\underline{u}}_k}{\partial \hat{q}_{op}} = \sum_{\underline{m}} \left(\frac{M_+}{M} \frac{\partial u_s}{\partial \hat{\underline{u}}^1_{\underline{m}}} - \frac{M_-}{M} \frac{\partial u_s}{\partial \hat{\underline{u}}^2_{\underline{m}}} \right) \frac{\partial}{\partial \hat{q}_{op}} \left(\hat{\underline{u}}^1_{\underline{m}} - \hat{\underline{u}}^2_{\underline{m}} \right) \tag{2.27}$$

$$= \sum_{\substack{j=1,3,5,\ldots \\ \sigma,\mu=1,2}} \tilde{a}'_j \frac{M_\sigma}{M} \frac{\partial u_s}{\partial \hat{\underline{u}}^\sigma_j} \varepsilon_{\sigma\mu} \frac{\partial \hat{\underline{u}}^\sigma_j}{\partial \hat{q}_{op}} .$$

Die Summation über Zellen ($\underline{m}$) bleibt übrig, sobald man unter der k-Summe Kationen (1) und Anionen (2) paarweise zusammenfaßt; da es uns gelungen ist, die Zellenauslenkungen wieder auf Teilchenauslenkungen abzuwälzen, folgt das zweite Gleichheitszeichen aus der schon in Kap. I angestellten Überlegung, daß wir sämtliche Gitterionen durch Summation über Kugelschalen j erfassen. Im letzten Ausdruck ist

$M_1 \equiv M_+$ = Kationenmasse, $M_2 \equiv M_-$ = Anionenmasse und

$$\varepsilon_{\sigma\mu} = \begin{cases} +1 & \text{für } \mu = \sigma \\ -1 & \text{für } \mu \neq \sigma \end{cases}$$

$\tilde{a}'_{j1} \equiv \tilde{a}'_{j+} = |a_j|$ = Anzahl der Kationen auf der j-ten Schale,

$\tilde{a}'_{j2} \equiv \tilde{a}'_{j-} = |a_{j+1}|$ = " " Anionen " " j+1-" " .[1)]

Analog erhält man die höheren Ableitungen (es bleiben nur Beiträge für k = 1 stehen):

---

1) vgl. S. 18

$$\sum_{k,l} \frac{\partial^2 u_s}{\partial \underline{\hat{u}}_k \, \partial \underline{\hat{u}}_l} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_k}{\partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_l}{\partial \hat{q}_{op}}$$

$$= \sum_{\substack{j=1,3,5,\ldots \\ \sigma,\mu,\kappa=1,2}} \frac{M_\mu M_\sigma}{M^2} \frac{\partial^2 u_s}{\partial \underline{\hat{u}}_j^\sigma \, \partial \underline{\hat{u}}_j^\sigma} \tilde{a}'_{j\sigma} \, \varepsilon_{\mu\kappa} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_j^\mu}{\partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_j^\kappa}{\partial \hat{q}_{op}} ; \qquad (2.28)$$

$$\varepsilon_{\mu\kappa} = \begin{cases} +1 & \text{für } \mu = \kappa \\ -1 & \text{für } \mu \neq \kappa \end{cases}$$

und

$$\sum_{k,l,p} \frac{\partial^3 u_s}{\partial \underline{\hat{u}}_k \, \partial \underline{\hat{u}}_l \, \partial \underline{\hat{u}}_p} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_k}{\partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_l}{\partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_p}{\partial \hat{q}_{op}} \qquad (2.29)$$

$$= \sum_{\substack{j=1,3,5,\ldots \\ \sigma,\mu=1,2 \\ \kappa,\varrho=1,2}} \tilde{a}'_{j\sigma} \frac{M_\sigma M_\sigma M_\sigma}{M^3} \frac{\partial^3 u_s}{\partial \underline{\hat{u}}_j^\sigma \, \partial \underline{\hat{u}}_j^\sigma \, \partial \underline{\hat{u}}_j^\sigma} \varepsilon_{\mu\kappa\varrho} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_j^\mu}{\partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_j^\kappa}{\partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \underline{\hat{u}}_j^\varrho}{\partial \hat{q}_{op}} ;$$

$$\varepsilon_{\mu\kappa\varrho} = \begin{cases} +1 & \text{für } \mu + \kappa + \varrho = 3 \text{ oder } 5 ; \\ -1 & \text{sonst .} \end{cases}$$

Die restlichen Summenglieder in f" und f"' sind alle von der Struktur (2.27), (2.28) oder (2.29).

Da wir eine Radialschwingung ankoppeln, sind die Auslenkungen $\underline{\hat{u}}_j^\sigma$ stets in oder gegen die Richtung des Radius der Kristallkugel, in deren fiktivem Ursprung das F-Zentrum lokalisiert sein soll, gerichtet. Wir haben also

$$\underline{\hat{u}}_j^1 = \frac{R_j}{R_j} \hat{u}_j^1 , \quad \underline{\hat{u}}_j^2 = \frac{R_{j+1}}{R_{j+1}} \hat{u}_j^2 \qquad (2.30)$$

$$\text{und} \quad \operatorname{sig}\left(\frac{\partial \hat{u}_j^1}{\partial \hat{q}_{op}}\right) = - \operatorname{sig}\left(\frac{\partial \hat{u}_j^2}{\partial \hat{q}_{op}}\right) .$$

Welcher radialen Auslenkung wir positive bzw. negative Vorzeichen zuordnen, steht uns zunächst frei. Wir haben die Vorzeichenwahl so getroffen, daß wir $\tilde{a}'_j$ durch $\tilde{a}_j$ ersetzen können, wobei $\tilde{a}_j$ jetzt wieder wie in Kap. I (1.42) die mit Vorzeichen behaftete Anzahl der Gitterpunkte auf der j-ten Kugelschale angibt.

Mit (2.30) und den Gln. (2.27), (2.28), (2.29) und (2.23) sind die Koeffizienten der Bestimmungsgleichung (2.21) bekannt [1].

c) Ergebnisse

In Gl. (2.13) wurde bereits die thermische Mittelung über Oszillatorauslenkungen angeschrieben [2]:

$$\langle \bar{q}_{op}\, \bar{q}_{op} \rangle = \frac{\hbar}{2M_{op}\omega_{op}} \coth\left(\frac{\hbar\omega_{op}}{2kT}\right) = \begin{cases} \dfrac{1}{\omega_{op}^2 M_{op}}\, kT & \text{für } kT \gg \hbar\omega_{op} \quad [3] \qquad (2.31a) \\ \dfrac{\hbar}{2M_{op}\omega_{op}} & \text{für } kT \ll \hbar\omega_{op}\,. \qquad (2.31b) \end{cases}$$

In numerischen Rechnungen werden wir bei Frequenzen $1.0\cdot10^{13}\ s^{-1} \leq \omega_{op} \leq 4.0\cdot10^{13}\ s^{-1}$ für Temperaturen $T > 300$ K schon (2.31a) und für $T < 20$ K noch (2.31b) verwenden.

Die endgültige Auswertung von (2.21) scheitert im Augenblick noch an einem ungelösten Problem: Welchen Einfluß hat das F-Zentrum auf das Schwingungsfeld $\underline{\hat{u}}$ des Kristalls? Wir müssen

---

1) In Anhang D findet man die Gleichungen für die Koeffizienten explizit ausgeführt.

2) Unserem Modell gemäß ist die ankoppelnde Schwingung $\hat{q}_{op}$ eine Linearkombination der Schwingungen des optischen Bandes. Die thermische Mittelung über Besetzungszahlen in der Form (2.31) setzt notwendig Energieentartung (d. h. gleiche Frequenz für alle $\mathfrak{k}$-Vektoren) voraus (s. (2.35)).

3) $\langle \bar{q}\, \bar{q} \rangle = \dfrac{1}{\omega_{op}^2}\dfrac{1}{M_{op}}\, kT\, \dfrac{\hbar\omega_{op}}{2kT} \coth \dfrac{\hbar\omega_{op}}{2kT}$; $x \coth x \to 1$ für kleine x

zur Beantwortung dieser Frage die in den Koeffizienten f" bzw. f'" auftretenden Größen $\frac{\partial \underline{\hat{u}}_l}{\partial \hat{q}_{op}}$ bestimmen, d. h. die Änderung der radialen Auslenkungen $\underline{\hat{u}}_l$ der Gitterteilchen l aus den Gleichgewichtslagen ${}^n\underline{R}_l^o$ angeben.

Wir schreiben die Transformation des als radial vorausgesetzten $\underline{\hat{u}}$-Feldes auf Normalkoordinaten $\hat{q}$ nochmals an (s. Gl. (1.18)), wobei die Summation über den optischen und den akustischen Zweig führt:

$$\underline{\hat{u}}(R_j) = \sum_{\tau}^{3M} \underline{b}_{j\tau}\, \hat{q}_\tau \,. \tag{2.32}$$

Nun wählen wir eine Linearkombination der optischen Schwingungen so, daß von den transformierten Schwingungen nur eine an das F-Zentrum ankoppelt, die restlichen aber von dem elektronischen Übergang unbeeinflußt bleiben (die Transformation a sei unitär):

$$\hat{q}_\tau = \sum_{\sigma} a_{\tau\sigma}\, \hat{Q}_\sigma \,. \tag{2.33}$$

$\hat{Q}_o$ sei die ankoppelnde radiale Schwingung, die wir bislang in allen Gleichungen mit $\hat{q}_{op}$ bezeichnet haben. Für die gesuchten, zum Radiusvektor $\underline{R}_j$ parallelen Differentialquotienten gilt dann:

$$\frac{\partial \underline{\hat{u}}(R_j)}{\partial \hat{Q}_o} = \sum_{\tau} \underline{b}_{j\tau}\, a_{\tau o} =: \frac{\underline{R}_j}{|\underline{R}_j|}\, F_j \,. \tag{2.34}$$

Die Rechnung werden wir mit Testfunktionen F_j als Parameter durchführen.

Die Forderung der Unitarität der Transformation (2.33) ist Voraussetzung dafür, daß $\hat{Q}_o$ die Schwingung eines freien Os-

zillators charakterisiert. Seien wie in Gl. (2.3) b_ν^+ und b_ν die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für die optischen Phononen und führen wir (Entartung des optischen Bandes vorausgesetzt) mit

$$B_\sigma := \sum_\nu A_{\sigma\nu}\, b_\nu \tag{2.35}$$

(A sei die zu a aus Gl. (2.33) inverse Matrix) B_σ^+ und B_σ als Erzeuger und Vernichter für unseren Oszillator (seine Frequenz sei ω_{op}) ein, so benötigt man die Unitarität von A zur Erfüllung der Vertauschungsrelationen für die B_σ und B_σ^+:

$$\begin{aligned}\delta_{\varrho\sigma} &\overset{!}{=} \left[B_\varrho, B_\sigma^+\right] = \sum_{\nu,\mu} A_{\varrho\nu}\, b_\nu\, A^*_{\sigma\mu}\, b_\mu \\ &= \sum_{\nu,\mu} A_{\varrho\nu}\, A^*_{\sigma\mu}\, \delta_{\nu\mu} = \sum_\nu A_{\varrho\nu}\, A^*_{\sigma\nu} = \delta_{\varrho\sigma}\ .\end{aligned} \tag{2.36}$$

Es liegt nahe, für die Testschwingung F_j einen exponentiellen Abfall mit der Entfernung vom Zentrum anzunehmen, wie wir ihn auch von der Wellenfunktion des F-Elektrons her kennen:

$$F_j = N_\lambda\, e^{-\lambda(R_j - 1)}\ . \tag{2.37}$$

Wir setzen (2.37) mit λ als freiem Parameter in Gl. (2.34) ein und (2.34) in die im Anhang D explizit (mit (2.23) und (2.15)) angeschriebenen Gleichungen für die Entwicklungskoeffizienten f" und f"'. F_j ist am Nullpunkt nicht definiert, deshalb schneiden wir die Funktion für $j < 1$ ab. Mit (D1) und (D2) und den Gln. (2.31a) bzw. (2.31b) berechnen wir nun die Oszillatorruhelagen q_{op}^o für die Temperaturen 20 K und 320 K aus der Bestimmungsgleichung (2.21) mit $N_\lambda = \lambda^3/2$ und unter Verwendung der folgenden Daten für ω_{op} und M_{op}:
$\omega_{op} = 1{,}86 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$, $M_{op} = 3{,}09 \cdot 10^{-23}\ g$.

Die in (2.23) bzw. (D1) und (D2) auftretenden numerischen Größen e, m_{el}, γ, β^s, $|\underline{r}_a|$ werden wie in Kap. I gewählt:

$e = 4{,}803 \cdot 10^{-10}\ g^{1/2} cm^{3/2} s^{-1}$, $m_{el} = 9{,}1803 \cdot 10^{-28}$ g, $\gamma = 0{,}82$,

$\beta^s = 5{,}3 \cdot 10^7\ cm^{-1}$, $|\underline{r}_a| = 1{,}8\ d$;

außerdem ist $A = -\ 6{,}08 \cdot 10^{14}\ cm^{-2}$, $M_1 = 3{,}91 \cdot 1{,}66027 \cdot 10^{-23}$ g, $M_2 = 3{,}546 \cdot 1{,}66027 \cdot 10^{-23}$ g, $M = M_1 + M_2$ und $R_j^o = d\sqrt{j}$ bzw. ${}^sR_j^o = d\sqrt{j}(1 + y_j)$.

Die y_j wurden für die jeweilige Temperatur in Kap. I, § 3 bestimmt (s. Tabelle 1, vgl. auch die dortige Fußnote 2 für die Größe der Gitterkonstanten d bei verschiedenen Temperaturen). Bei der Hochrechnung der Gittersummen haben wir Teilchen bis zur Ordnung 80 berücksichtigt. Tabelle 2 zeigt das Ergebnis der Rechnung für verschiedene Werte von λ.

λ	q_{op}^o (20 K) in 10^{-10} cm	q_{op}^o (320 K) in 10^{-10} cm	Δq_{op}^o in 10^{-10} cm
1,0	0,05	0,21	- 0,2
1,5	0,61	2,64	- 2,0
2,0	1,56	6,70	- 5,1
2,1	1,81	7,77	- 6,0
2,2	2,08	8,93	- 6,8
2,3	2,37	10,18	- 7,8
2,4	2,69	11,53	- 8,8
2,5	3,03	12,99	- 10,0
2,6	3,39	14,55	- 11,2
2,7	3,78	16,22	- 12,4
2,8	4,20	18,01	- 13,8
2,9	4,65	19,91	- 15,3
3,0	5,12	21,94	- 16,8

Tabelle 2: $\omega = 1{,}86 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$;

$$\Delta q_{op}^o = q_{op}^o(20\ K) - q_{op}^o(320\ K) =$$
$$= a_1^{nn'}(320\ K) - a_1^{nn'}(20\ K) \quad \text{(s. Gl. (1.13))}$$

Das in Richtung und Größe richtige Ergebnis Δq^{o}_{op} zur Erklärung des Temperatureffekts (s. Abb. 3 und Vorbemerkung zu (1.13)) erhält man für $\lambda = 2{,}2$. Dabei ergibt sich automatisch die richtige Größenordnung für die Ruhelagen q^{o}_{op} (die genauen experimentellen Werte solcher Nullpunktslagen von Gitterschwingungen sind nicht bekannt). Vergleichen wir die angepaßte Testfunktion mit der aus den ENDOR-Experimenten [1] abgeleiteten Elektronendichteverteilung des F-Elektrons, deren exponentieller Abfall durch λ-Werte, die zwischen 2,1 und 2,7 streuen, beschrieben werden kann [2], so zeigt es sich, daß wir für unser ankoppelndes Wellenpaket den gleichen räumlichen Abfall anzunehmen haben, wie ihn die Elektronenwellenfunktion zeigt.

Nehmen wir anstelle des reinen exponentiellen Abfalls etwa einen Abfall gemäß einer Yukawa-Funktion $F_j = \frac{N}{R_j} \exp\{-\lambda(R_j-1)\}$ oder einer Normalverteilung $F_j = N \exp\{-0{,}5(R_j-1)^2/\lambda^2\}$, so erhalten wir stets die gesuchte Koordinatendifferenz für solche λ, die einen Kurvenverlauf beschreiben, der (zumindest für Nachbarn 1. bis 3. Ordnung) dem exponentiellen Abfall mit $\lambda = 2{,}2$ von Gl. (2.37) am nächsten kommt.

Als Ergebnis können wir folgendes sagen: Die Wechselwirkung des F-Zentrums mit dem gesamten optischen Phononenspektrum läßt sich durch ein ankoppelndes Wellenpaket aus optischen Schwingungen, das räumlich um das F-Zentrum lokalisiert ist, beschreiben. Die Ruhelagen dieser pseudolokalisierten Schwingung sind als Minimallagen der freien Energie temperaturabhängig, und diese Temperaturabhängigkeit ist die gleiche, wie wir sie zur Erklärung des Temperatureffekts der Bandenverschiebung brauchen.

---

1) ENDOR ist die Abkürzung für Electron Nuclear Double Resonance.
2) vgl. H. Pick [30]

§ 3 Modell und physikalische Realität

Zur Entscheidung der Frage, ob wir den Temperaturgang der F-Bande jetzt tatsächlich im Griff haben, müssen wir noch zeigen, daß die Differenz der Oszillatorruhelagen, die unter der Mitwirkung vieler Oszillatoren zustande kam, proportional zu einer Größe $\bar{S}$ ist, die an die Stelle des Huang-Rhys-Faktors S (Gl. (1.11)) bei nur einem harmonischen Oszillator tritt. Mit anderen Worten, inwieweit ist das Bild des Konfigurations-Koordinaten-Diagramms konsistent mit der Annahme vieler Oszillatoren? Außerdem stellt sich noch die Frage, welche Verbindung zwischen der physikalischen Realität und unserem Modell besteht.

Der Huang-Rhys-Faktor tritt u. a. als Argument der Laguerreschen Polynome in den Franck-Condon-Integralen (1.8) und damit im Ausdruck für die normierte Übergangswahrscheinlichkeit eines Oszillators (1.9) auf. Nach Einsetzen von (1.9) und (1.12) in (1.5) erhalten wir für den μ-Summenterm in Gl. (1.5) - wir wollen ihn mit W_μ bezeichnen - folgenden Ausdruck:

$$W_\mu = \sum_{\mu=\text{const}} \lambda^m \, e^{-S} \, S^\mu \, \frac{m!}{m'!} \left[L_m^\mu(S) \right]^2 . \qquad (2.38)$$

Die Summation über alle Übergänge gleicher Energiedifferenz läßt sich geschlossen angeben: Für jeden Wert $\mu \geq 0$ existiert für jedes m ($0 \leq m \leq \infty$) ein Wert m', so daß $\mu = m' - m$ (s. Gl. (1.5a)); wir haben also

$$W_\mu = e^{-S} \, S^\mu \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m \, \frac{m!}{(m+\mu)!} \left[L_m^\mu(S) \right]^2 , \qquad (2.39)$$

und kommen unter Zuhilfenahme von Summationsregeln über Pro-

dukte Laguerrescher Polynome [1] auf die Relation

$$W_\mu = \frac{e^{-S}}{1-\lambda}\,\lambda^{-\frac{\mu}{2}}\exp\left\{-\frac{2\lambda S}{1-\lambda}\right\} I_\mu\left(\frac{2S\sqrt{\lambda}}{1-\lambda}\right). \qquad (2.40)$$

Mit $\lambda = \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{kT}\right\}$ (s. Gl. (1.12)) und elementaren Umformungen erhalten wir schließlich in Übereinstimmung mit FITCHEN [2]

$$W_\mu = \frac{1}{1-\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{kT}\right\}}\exp\left\{\frac{\hbar\omega\mu}{2kT} - S\coth\frac{\hbar\omega}{2kT}\right\} I_\mu\left(S\cosh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right). \qquad (2.41)$$

Bisher behandelten wir die Kopplung an eine einzige Schwingung, deren Frequenz sich beim elektronischen Übergang nicht ändert. Unsere Testschwingung kommt jedoch durch Überlagerung vieler Oszillatoren zustande; deshalb müssen wir untersuchen, wie im Falle N gekoppelter Schwingungen die Gesamtwahrscheinlichkeit

$$W_\mu := W_{\mu_1\mu_2\cdots\mu_N} = W_{\mu_1} W_{\mu_2}\cdots W_{\mu_N} \qquad (2.42)$$

für den Übergang $n \rightarrow n'$ aussieht, bei dem eine Reihe von Quanten μ_i ($\mu = \sum_i m_i' - \sum_i m_i = \sum_i \mu_i$ = const mit $\mu_i = m_i' - m_i$; s. Gl. (1.5a)) in den N gekoppelten Oszillatoren angeregt werden. Bezeichnen wir den Huang-Rhys-Faktor der i-ten Schwingung mit S_i, so lautet (2.42) mit (2.38), der Wahrscheinlichkeit, μ_i Quanten in der i-ten Schwingung zu

---

1) Magnus-Oberhettinger-Soni [25], S. 242:

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{n!}{(1+\alpha)!}\,z^n\,L_n^\alpha(x)\,L_n^\alpha(y) = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{1-z}\left(\frac{z}{xy}\right)^{\frac{\alpha}{2}}\exp\left\{-\frac{z(x+y)}{1-z}\right\} I_\alpha\left(\frac{2}{1-z}\sqrt{\frac{xy}{z}}\right);$$

die Summendarstellung für die modifizierte Besselfunktion I_α ist in (A13) angeschrieben.

2) D. B. Fitchen [6], S. 298

erregen [1],

$$W_\mu = \sum_{\mu=\text{const}} \prod_{i=1}^{N} \lambda_i^{m_i} \, e^{-S_i} \, S_i^{\mu_i} \, \frac{m_i!}{m_i!} \left[L_{m_i}^{\mu_i}(S_i) \right]^2 ; \qquad (2.43)$$

dabei ist $\lambda_i = \exp\left\{ - \frac{\hbar\omega_i}{kT} \right\}$, ω_i die Frequenz der i-ten Schwingung.

Die Zusammenfassung gleichenergetischer Übergänge gelingt mit den zusätzlichen Nebenbedingungen $\mu_i = \text{const}$ (zusätzlich zu $\mu = \sum_i \mu_i = \text{const}$):

$$W_\mu = \sum_{\mu=\sum_i \mu_i=\text{const}} \prod_{i=1}^{N} \sum_{\mu_i=\text{const}} \lambda_i^{m_i} \, e^{-S_i} \, S_i^{\mu_i} \, \frac{m_i!}{m_i!} \left[L_{m_i}^{\mu_i}(S_i) \right]^2 . \qquad (2.44)$$

Nach (2.40) gilt für ein festes i

$$\sum_{\mu_i=\text{const}} \ldots = \frac{e^{-S_i}}{1-\lambda_i} \, \lambda_i^{-\frac{1}{2}\mu_i} \exp\left\{ - \frac{2\lambda_i S_i}{1-\lambda_i} \right\} I_{\mu_i}\left(\frac{2S_i\sqrt{\lambda_i}}{1-\lambda_i} \right) . \qquad (2.45)$$

Unter der Annahme der Entartung des optischen Bandes, d. h. $\omega_i = \omega$ für alle i und damit $\lambda_i = \lambda$ für alle i, lautet (2.44) dann:

$$W_\mu = \frac{e^{-\sum_{i=1}^{N} S_i}}{(1-\lambda)^N} \, \lambda^{-\frac{1}{2}\mu} \exp\left\{ - \frac{2\lambda \sum_i S_i}{1-\lambda} \right\} \sum_{\mu=\text{const}} \prod_{i=1}^{N} I_{\mu_i}\left(\frac{2S_i\sqrt{\lambda}}{1-\lambda} \right) . \qquad (2.46)$$

Für die Fälle N = 2 und N = 3 wurden die μ-Summationen schon von WAGNER explizit angeschrieben [2]. Da $\mu_2 = \mu - \mu_1$ und

---

1) Für jeden Oszillator sei im Ausgangszustand thermisches Gleichgewicht vorausgesetzt, und außerdem soll die Frequenz jeder Schwingung beim Übergang $n \to n'$ erhalten bleiben.

2) M. Wagner [39], Anhang

$I_{-n} = I_n$ (für ganzzahliges n), erhält man für N = 2 [1]

$$\sum_{\mu=\text{const}} \prod_{i=1}^{2} I_{\mu_i}(S_i') = \sum_{\mu_1=-\infty}^{+\infty} I_{\mu_1}(S_1')\, I_{\mu_1-\mu}(S_2') = I_\mu(S_1' + S_2') ; \tag{2.47}$$

mit $S_i' = \frac{2S_i\sqrt{\lambda}}{1-\lambda}$.

Wird eine weitere Gitterschwingung miteinbezogen, so haben wir anstelle von (2.47)

$$\sum_{\mu=\text{const}} \prod_{i=1}^{3} I_{\mu_i}(S_i') = \sum_{\mu_1+\mu_2=\text{const}} I_{\mu_1+\mu_2}(S_1' + S_2')\, I_{\mu_1+\mu_2-\mu}(S_3') \tag{2.48}$$

$$= I_\mu(S_1' + S_2' + S_3') .$$

Analog kann man nacheinander beliebig viele Schwingungen mitspielen lassen und erhält schließlich [2]

$$W_\mu = \frac{e^{-\sum_i S_i}}{(1-\lambda)^N} \lambda^{-\frac{1}{2}\mu} \exp\left\{-\frac{2\lambda\sum_i S_i}{1-\lambda}\right\} I_\mu\left(\frac{2\sqrt{\lambda}}{1-\lambda}\sum_i S_i\right) . \tag{2.49}$$

Schreiben wir $\bar{S} = \sum S_i$, so zeigt der Vergleich mit (2.40), daß wir bis auf einen μ-unabhängigen Faktor $\frac{1}{(1-\lambda)^N}$ bei N Oszillatoren die gleiche Kurve bekommen wie bei einem Oszillator; die Maxima der Kurve liegen in beiden Fällen bei gleichem μ-Wert. Diese strukturmäßige Übereinstimmung der beiden Gleichungen (2.40) und (2.49) bedeutet, daß man die Elektron-Gitter-Wechselwirkung sowohl mit einer einzigen streng gekoppelten Schwingung (großes S bedeutet starke Kopplung) als auch ebensogut mit vielen schwach ankoppelnden entarteten

---

1) s. H. Bateman [1], Bd. II, S. 5 ff.:
$\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} I_\nu(x)\, I_{\nu\pm\mu}(y) = I_\mu(x+y)$.

2) Im Falle der Aufhebung der Entartung gelingt es nicht mehr, für W_μ eine Gleichung mit gleicher Struktur wie (2.49) anzugeben.

Oszillatoren beschreiben kann. Die gleiche Struktur der Gleichungen (2.40) und (2.49) bedeutet aber auch, daß wir die temperaturabhängigen Oszillatordifferenzen $a^{nn'}(T)$ (s. Gl. (1.13) und Abb. 3), die wir durch Vergleichung der mit (2.40) berechneten Absorptionskurven mit den experimentellen Kurven erhalten, benützen dürfen, um unsere Testfunktion F_j anzupassen. Das Modell des pseudolokalisierten Wellenpaketes vermag also den Temperaturgang der F-Bande in Größe und Richtung zu erklären.

Unseren Aussagen kann man entgegenhalten, daß sie sich auf ein im Grunde unphysikalisches, da energetisch entartetes, Modell stützen. Wir werden jedoch gleich zeigen, daß das Problem des realen Kristalls, dessen Spektrum nicht entartet ist, mit dem entarteten Modell behandelt werden darf.

Heben wir die Entartung auf, so müssen wir die wichtigste Gleichung dieser Arbeit, nämlich die Bestimmungsgleichung für die temperaturabhängigen Oszillatorruhelagen (Gl. (2.21)) modifizieren. Bei vorausgesetzter Energieentartung hat die aus der Linearkombination von Schwingungen gleicher Frequenz ω resultierende Schwingung (s. Gl. (2.33)) notwendig auch die Frequenz ω. Wir haben einen reinen Fall und können uns aus dem Zustandsvektor $|n_{\omega_{op}}\rangle$ unseres resultierenden Oszillators die Dichtematrix $N_{\omega_{op}} = |n_{\omega_{op}}\rangle\langle n_{\omega_{op}}|$ konstruieren und erhalten für den Mittelwert $\langle \hat{q}^2_{\omega_{op}} \rangle$ der Observablen $\hat{q}$ (Gl. (2.13)) in dem durch $N_{\omega_{op}}$ charakterisierten Zustand [1]:

$$\langle \hat{q}^2_{\omega_{op}} \rangle := Sp(N_{\omega_{op}} \hat{q}^2) . \qquad (2.50)$$

Liegt ein Spektrum endlicher Breite vor, so können wir unser Wellenpaket nicht mehr durch einen einzigen Zustandsvektor

---

1) s. z. B. F. A. Kaempffer [13], Abschnitt 4; Gl. (2.50) ist nur eine andere Darstellung von Gl. (2.13).

beschreiben. Wir müssen über eine Gesamtheit mitteln - charakterisiert durch ein kontinuierliches optisches Band zwischen den Grenzfrequenzen ω_1 und ω_2 - , die selbst aus Untersystemen (den einzelnen Oszillatoren) besteht, die sich in den verschiedensten Quantenzuständen befinden können. Beschreiben wir jeden Oszillator (mit der Frequenz ω) durch eine Dichtematrix N_ω, so müssen die Mittelwerte (2.50) demnach noch einmal gemittelt werden:

$$\ll \hat{q}_\omega^2 \gg = \int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \varrho(\omega)\ \mathrm{Sp}(N_\omega \hat{q}^2) \qquad (2.51)$$

mit $\int \varrho(\omega)\ d\omega = 1$ und $\varrho(\omega) \geq 0$;

wobei die Gewichtsfunktion $\varrho(\omega)$ die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein Untersystem zur Gesamtheit gehört. Wir dürfen den Mittelwertsatz der Integralrechnung anwenden und erhalten für das Integral (2.51)

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \varrho(\omega)\ \mathrm{Sp}(N_\omega \hat{q}^2) = \mathrm{Sp}(N_{\bar{\omega}} \hat{q}^2)\ , \qquad (2.52)$$

wo $\bar{\omega}$ im abgeschlossenen Intervall $[\omega_1, \omega_2]$ liegt.

Gl. (2.52) besagt, daß dem aus den Frequenzen des nichtentarteten Systems bestehenden Wellenpaket eine Frequenz $\bar{\omega} \in [\omega_1, \omega_2]$ zugeordnet werden kann, über deren Wert aber nichts bekannt ist. Damit ist es uns gelungen, die Beschreibung des nichtentarteten Frequenzbandes auf die Behandlung eines entarteten Modells mit der Frequenz $\bar{\omega}$ zurückzuführen.

Mit dieser Frequenz $\bar{\omega}$ können wir unser entartetes Modell durchrechnen: Wir wählen verschiedene $\bar{\omega}$ und erhalten den Temperatureffekt, sofern der Parameter λ der in Gl. (2.37) angesetzten Verteilungsfunktion wieder geeignet angepaßt wird. Aus Tab. 3 und 4 entnimmt man, daß die zu den beiden Frequenzen $\omega_1 = 1 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$ und $\omega_2 = 4 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$ gehörenden Parameter

$\lambda_1 = 1{,}5$ und $\lambda_2 = 4{,}4$ den Temperaturgang ($\Delta q^o_{op} = -\ 7 \cdot 10^{-10}$ cm) liefern [1]. Zwischen ω_1 und ω_2 liegen sämtliche möglichen Schwingungsfrequenzen von KCl [2]; für alle $\bar{\omega}$ mit $\omega_1 \leq \bar{\omega} \leq \omega_2$ erhalten wir $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$.

λ	q^o_{op}(20 K) in 10^{-10} cm	q^o_{op}(320 K) in 10^{-10} cm	Δq^o_{op} in 10^{-10} cm
1,0	0,05	0,43	- 0,4
1,1	0,20	1,66	- 1,5
1,2	0,38	3,05	- 2,7
1,3	0,57	4,64	- 4,1
1,4	0,80	6,47	- 5,7
1,5	1,06	8,54	- 7,5
1,6	1,35	10,87	- 9,5
1,7	1,68	13,47	- 11,8
1,8	2,04	16,33	- 14,3
1,9	2,43	19,48	- 17,0
2,0	2,86	22,91	- 20,0
2,5	5,61	44,81	- 39,2

Tabelle 3: $\omega = 1 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$

---

1) Die zur Aufstellung der Tabellen 3 und 4 benötigten übrigen Daten sind die gleichen, wie wir sie schon bei Tabelle 2 benutzten.

2) s. J. J. Markham [27], S. 352, Fig. 29.9; neueste Messungen der Dispersionskurven von KCl findet man in einer Arbeit von J. R. D. Copley, R. W. Macpherson und T. Timusk [4].

λ	q^{o}_{op}(20 K) in 10^{-10} cm	q^{o}_{op}(320 K) in 10^{-10} cm	Δq^{o}_{op} in 10^{-10} cm
2,0	0,78	1,57	- 0,8
3,0	2,40	4,78	- 2,4
3,9	5,06	10,09	- 5,0
4,0	5,44	10,85	- 5,4
4,1	5,85	11,65	- 5,8
4,2	6,27	12,49	- 6,2
4,3	6,71	13,36	- 6,7
4,4	7,17	14,28	- 7,1
4,5	7,65	15,24	- 7,6
4,6	8,16	16,25	- 8,1
4,7	8,68	17,30	- 8,6
5,5	13,76	27,41	- 13,6
5,9	16,92	33,71	- 16,8

Tabelle 4: $\omega = 4 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$

Setzt man insbesondere für $\bar{\omega}$ die aus den Daten der Raman-Streuexperimente bei F-Zentren-dotiertem KCl [1] berechnete effektive Frequenz [2] $\omega_{eff} = 1{,}86 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$ ein (das ist die Frequenz, die den Rechnungen zu Tabelle 2 zugrunde liegt), so hat man, wie schon erwähnt, für den Parameter λ in F_j genau den gleichen Wert zu wählen, der auch den exponentiellen Abfall der Elektronenwellenfunktion beschreibt.

Als Modell zur Beschreibung der Elektron-Gitter-Wechselwirkung haben wir ein Wellenpaket aus Bandschwingungen konstruiert und als pseudolokalisierte Schwingung mit der Frequenz $\bar{\omega}$ behandelt. Zu dieser Konzeption wurden wir einmal dadurch veranlaßt, daß es bislang nicht gelungen ist, experimentell eine lokalisierte Schwingung, d. h. eine Schwingung außerhalb des Spektrums festzustellen, und zum anderen sprechen die

---

1) J. M. Worlock und S. P. S. Porto [42]
2) s. Ch. H. Henry und Ch. P. Slichter [10]

Raman-Experimente von WORLOCK und PORTO [1] und weitere in einem Artikel von WARREN [2] zusammengestellte Gründe für die Ankopplung von Schwingungen aus dem kontinuierlichen Spektrum.

Unser Modell sagt über Lebensdauer, Frequenz und Amplitude der pseudolokalisierten Schwingung nichts aus; es wurde in Experimenten auch noch keine derartige Schwingung gemessen. Daraus ist zu schließen, daß die Lebensdauer dieses zerfallenden Zustands - zwar groß im Vergleich zum elektronischen Übergang - zu klein ist, um bei einer Bestimmung des Phononenspektrums im kontinuierlichen Frequenzband festgestellt werden zu können.

---

1) J. M. Worlock und S. P. S. Porto [42]
2) R. W. Warren [41]

Für die Stellung des Themas - dessen Anregung ich Herrn Prof. Dr. H. Stumpf verdanke - und die Betreuung der Arbeit spreche ich Herrn Dr. F. Wahl meinen Dank aus. Herrn Prof. Dr. F. Bopp bin ich sehr verbunden, daß ich an seinem Lehrstuhl arbeiten durfte. Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Kollegen Herrn Dr. H. R. Maier-Bötzel, Herrn D. H. Stocker und Herrn Dr. A. Vinçon für weiterführende Gedanken aus zahlreichen heißen Diskussionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung, und dem Leibniz-Rechenzentrum, an dessen Anlage ich die numerischen Rechnungen ausführen mußte, bin ich auch zu Dank verpflichtet.

Anhang A

Berechnung der F-Absorptionsbande von KCl [1)]

1. Höhere Franck-Condon-Integrale

Wir gehen von der Absorptionsgl. (1.5) aus. Für den Fall, daß nicht nur eine Schwingung an das F-Zentrum ankoppelt, sondern z. B. 2 Gitteroszillatoren (q_1 und q_2) beim elektronischen Übergang eine Nullpunktsverschiebung erleiden, lautet (1.6)

$$D_{n m_1 m_2 ; n' m_1' m_2'} = \int \psi_n^* (r; q_1^n, q_2^n)\, r\, \psi_{n'}(r; q_1^{n'}, q_2^{n'}) \cdot \varphi_{m_1}^* (q_1^n)\, \varphi_{m_2}^* (q_2^n)\, \varphi_{m_1'} (q_1^{n'})\, \varphi_{m_2'} (q_2^{n'})\, d^3r\, dq_1^n\, dq_2^n \tag{A1}$$

mit

$$q_i^{n'} = q_i^n + a_i^{nn'} \quad (i = 1, 2) . \tag{A2}$$

Die Abhängigkeit von $D_{\nu\nu'}$ von den Eigenfrequenzen der Oszillatoren wurde unterdrückt, da wir annehmen, daß beide Oszillatoren eine gleiche und beim Übergang gleichbleibende Eigenfrequenz ω_0 haben.

Wir beschränken uns auf die Berechnung der Hauptbande, die beim Übergang 1s-2p genaugenommen durch Überlagerung dreier Banden (3 2p-Funktionen) entsteht. Mit den Wasserstoff-Funktionen

$$\begin{aligned} \psi_{1s} &= \pi^{-1/2} \left(\beta^{1s}\right)^{3/2} \exp\{-\beta^{1s} r\} , \\ \psi_{2p} &= \pi^{-3/2} \left(\beta^{2p}\right)^{5/2} r \exp\{-\beta^{2p} r\} \cos\vartheta \end{aligned} \tag{A3}$$

erhält man für das Elektronen-Integral

$$\int \psi_{1s}^* (r, \beta^{1s})\, r\, \psi_{2p} (r, \beta^{2p})\, d^3r = \{0, 0, 1\}\, 32\, \frac{\left(\beta^{1s}\right)^{3/2} \left(\beta^{2p}\right)^{5/2}}{\left(\beta^{1s} + \beta^{2p}\right)^5} . \tag{A4}$$

---

1) L. Kern-Bausch [16]

Wie WAGNER machen wir für die Variationsparameter β folgenden Ansatz:

$$\beta^{1s} = \beta_0^{1s} + \beta_1^{1s} q_1^{1s} + \beta_2^{1s} q_2^{1s} \; ;$$
$$\beta^{2p} = \beta_0^{2p} + \beta_1^{2p} q_1^{2p} + \beta_2^{2p} q_2^{2p} \; . \qquad \text{(A5)}$$

Bezeichnet β_{10}^{2p} den Parameter β^{2p} für die Ruhelagen $q_1^{1s} = q_2^{1s} = 0$, so ergibt sich einigen Umformungen

$$\beta^{2p} = \beta_{10}^{2p} + \beta_1^{2p} q_1^{1s} + \beta_2^{2p} q_2^{1s} \; . \qquad \text{(A6)}$$

Die Entwicklung der Elektronen-Wellenfunktion ψ_n nach Normalkoordinaten q_i^n [1]

$$\psi_n(r, q_i^n) = \psi_n(r, \beta_0^n + \beta_1^n q_1^n + \beta_2^n q_2^n)$$
$$= \psi_n^0 + \frac{\partial \psi_n^0}{\partial \beta_0^n}\left[\beta_1^n q_1^n + \beta_2^n q_2^n\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \psi_n^0}{\partial (\beta_0^n)^2}\left[\beta_1^n q_1^n + \beta_2^n q_2^n\right]^2 + \ldots \qquad \text{(A7)}$$

liefert für (A4)

$$\langle \psi_{n'} | r | \psi_n \rangle$$
$$= 32\,\{0,0,1\}\,\frac{(\beta_0^{1s})^{3/2}(\beta_{10}^{2p})^{5/2}}{(\beta_0^{1s} + \beta_{10}^{2p})^5}\left(1 - \delta_1 q_1^{1s} - \delta_2 q_2^{1s}\right) \qquad \text{(A8)}$$

mit den Abkürzungen

$$\delta_1 = \beta_1^{1s}\left[\frac{5}{\beta_0^{1s} + \beta_{10}^{2p}} - \frac{3}{2\beta_0^{1s}}\right] + \beta_1^{2p}\left[\frac{5}{\beta_0^{1s} + \beta_{10}^{2p}} - \frac{5}{2\beta_{10}^{2p}}\right];$$

$$\delta_2 = \beta_2^{1s}\left[\frac{5}{\beta_0^{1s} + \beta_{10}^{2p}} - \frac{3}{2\beta_0^{1s}}\right] + \beta_2^{2p}\left[\frac{5}{\beta_0^{1s} + \beta_{10}^{2p}} - \frac{5}{2\beta_{10}^{2p}}\right].$$

---

1) ψ_n^0 bedeutet ψ_n für alle $q_i = 0$.

In (A8) wurden nur die Entwicklungsglieder 1. Ordnung mitgenommen [1].

Bricht man die Entwicklung (A7) nach dem 1. Glied ab, so erhält man genau die Franck-Condon-Integrale (1.8) mit $S_i = \frac{1}{2}(a_i^{nn'}/x_0)^2$ (i = 1, 2), $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_0}}$; für M setzen wir die reduzierte Masse der Gitterterme (für KCl $31 \cdot 10^{-24}$ g) ein. Die Mitnahme des nächsten Termes in (A7) bedeutet eine Abweichung vom Franck-Condon-Prinzip [2] und führt auf die Integrale

$$\langle \varphi_{m'} | x | \varphi_m \rangle = \frac{x_0^2}{a}\left[m - m' + \frac{a^2}{2x_0^2}\right]\langle \varphi_{m'} | \varphi_m \rangle . \qquad \text{(A9)}$$

Für das Dipolmatrixelement (A1) ergibt sich

$$D_{vv'} = 32\,\frac{(\beta_0^{1s})^{3/2}(\beta_{1s}^{2p})^{5/2}}{(\beta_0^{1s} + \beta_{1s}^{2p})^5}\, I_{m_1 m_1'}(a_1^{1s\,2p})\, I_{m_2 m_2'}(a_2^{1s\,2p}) \qquad \text{(A10)}$$

$$\cdot\left\{1 - \delta_1\left(\frac{x_0^2}{a_1^{1s\,2p}}\right)\left[m_1 - m_1' + \frac{(a_1^{1s\,2p})^2}{2x_0^2}\right] - \delta_2(2)[2]\right\}$$

mit der Abkürzung (2) 2 für den 2. Oszillator und mit

$$I_{mm'}(a) = \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{a^2}{2x_0^2}\right\}\left(\frac{a}{x_0\sqrt{2}}\right)^{m'-m}\sqrt{\frac{m!}{m'!}}\, L_m^{m'-m}\left(\frac{a^2}{2x_0^2}\right)$$

für m' ≥ m [3].

---

1) Zur Darstellung der Koeffizienten β_i^n mit Hilfe der statischen Variationsparameter β_0^{1s} und β_0^{2p} verweisen wir auf die Arbeit von Wagner [38]

2) J. J. Markham [27] S. 362 ff.

3) Im Falle m' - m ≤ 0 ist m mit m' zu vertauschen und a durch -a zu ersetzen.

$$L_n^{\alpha}(x) = \sum_{t=0}^{n} (-1)^t \binom{n+\alpha}{n-t} \frac{x^t}{t!}$$

Ersetzt man (1.12) durch

$$N_\nu = N_F W_{m_1}(T) W_{m_2}(T) = N_F (1-\lambda)^2 \lambda^{m_1+m_2} , \qquad (A11)$$

(1.5a) durch

$$\hbar\omega_{\nu\nu'} = E_0 + \hbar\omega(\mu); \quad \mu = m_1' - m_1 + m_2' - m_2 \qquad (A12)$$

und setzt (A10) bis (A12) in die Ausgangsrelation (1.5) ein, so läßt sich die Summation über μ geschlossen ausführen und man bekommt

$$\tau(\omega(\mu),T) = K \frac{\hbar\omega(\mu)}{\hbar\omega_0}\left[1 - 2\left(1 - \frac{|\mu|}{S_1+S_2}\right)(\delta_1' S_1 + \delta_2' S_2)\right] \qquad (A13)$$

$$\cdot \exp\left\{-\frac{1+\lambda}{1-\lambda}(S_1+S_2) + \frac{\hbar\omega_0|\mu|}{2kT}\right\} \cdot I_\mu(\bar{z})$$

mit

$$K = \frac{4\pi e^2}{\hbar Nc} N_F \left[32 \frac{(\beta_0^{1s})^{3/2}(\beta_{10}^{2p})^{5/2}}{(\beta_0^{1s} + \beta_{10}^{2p})^5}\right]^2 ;$$

$$\bar{z} = \frac{2(S_1+S_2)\lambda}{1-\lambda} ;$$

$$S_1 = \frac{(a_1^{1s2p})^2}{2x_0^2} , \; S_2 = \frac{(a_2^{1s2p})^2}{2x_0^2} ;$$

$$\delta_1' = \delta_1 \frac{x_0^2}{a_1^{1s2p}} , \; \delta_2' = \delta_2 \frac{x_0^2}{a_2^{1s2p}}$$

und der modifizierten Bessel-Funktion

$$I_\mu(\bar{z}) = \left(\frac{1}{2}\bar{z}\right)^\mu \sum_{t=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\bar{z}\right)^{2t} \frac{1}{t!(t+\mu)!} .$$

Den Exponentialfaktor in (A13) kürzen wir mit $E(\mu,T)$ und den Ausdruck in der eckigen Klammer mit $C(\mu)$ ab und berechnen die Absorption

$$\bar{\tau} = \frac{\tau}{K} = \frac{\omega(\mu)}{\omega_0} C(\mu) E(\mu,T) I_\mu(\bar{z}(T)) \qquad (A14)$$

mit variablem Temperaturparameter in Abhängigkeit von μ, das wir in Abb. A1 in Energieeinheiten $\Delta\omega$ auftragen.

Das Maximum der Absorptionsbande, dessen Lage unabhängig von der Wahl der in (1.5a) eingeführten Energiekonstanten E_o ist, zeigt zwischen 20 K und 320 K keinen merklichen Temperaturgang [1]. Für die numerischen Rechnungen wurden folgende Daten verwendet: E_o = 1,76 eV, β_o^{1s} = $5{,}5\cdot10^7$ cm^{-1}, β_o^{2p} = $0{,}4\cdot10^7$ cm^{-1}, ω_o = $3{,}985\cdot10^{13}$ s^{-1} und N_F = $2{,}5\cdot10^{17}$ cm^{-3}. An der Form und der Lage der Bande ändert sich praktisch nichts, wenn man sich auf 1 Schwingung beschränkt.

Die Absorptionskurve unterscheidet sich auch nicht von der WAGNERschen Rechnung, die innerhalb der Condon-Approximation bleibt; d. h. die Korrekturen durch die höheren Franck-Condon-Integrale (A9) sind vernachlässigbar.

2. Frequenzabhängige Franck-Condon-Integrale

Die mit dem elektronischen Übergang korrelierten Gitteroszillatoren sollen im 1s-Zustand die Ruhelagen q_i und die gleichen Frequenzen ω_o und im 2p-Zustand q_i' und gleiche ω' haben.

$$\omega' = \omega_o - \Omega \quad . \tag{A15}$$

Für i = 1, 2 haben wir statt (A1)

$$D_{\nu\nu'} = \int \psi_{1s}^*(r, q_1, q_2)\, r\, \psi_{2p}(r, q_1', q_2') \cdot \varphi_{m_1}^*(q_1, \omega_o)\varphi_{m_2}^*(q_2, \omega_o)\varphi_{m_1'}(q_1', \omega')\varphi_{m_2'}(q_2', \omega')\, d^3r\, dq_1\, dq_2 \quad . \tag{A16}$$

Wie wir aus A.1. wissen, genügt es in Gl. (A7) nur den 1. Term mitzunehmen. Bei der Berechnung der Absorptionskonstanten kommt man jetzt bei den Franck-Condon-Integralen

1) vgl. dazu die experimentellen Kurven in Abb. 2

auf Ausdrücke mit Hermiteschen Polynomen He_m:

$$|\mathfrak{J}|^2 = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_m(q'-a,\omega_0)\,\varphi_{m'}(q',\omega')\,dq' \right|^2$$

$$= \frac{e^{-S}}{m!\,m'!}\,\frac{2\sqrt{\omega_0\omega'}}{\omega_0+\omega'}\left(\frac{\omega_0-\omega'}{\omega_0+\omega'}\right)^{m'} |\mathfrak{D}^m F|^2 \,; \qquad \text{(A17)}$$

wobei

$$\mathfrak{D}^m F = \sum_{k=0}^{m} \binom{m}{k} (-S)^{\frac{1}{2}(m-k)}\,\frac{\partial^k}{\partial(\sqrt{S})^k}\,He_m\!\left(\sqrt{S}\,\xi\right)\exp\left\{\frac{\omega_0-\omega'}{\omega_0+\omega'}\,\frac{S}{2}\right\};$$

$$\xi = \begin{cases} \sqrt{4\omega_0\omega'/(\omega_0^2-\omega'^2)} & \text{f. } \omega_0 \geq \omega' \,, \\ i\sqrt{4\omega_0\omega'/(\omega'^2-\omega_0^2)} & \text{f. } \omega_0 \leq \omega' \end{cases}$$

und [1]

$$He_m(z) = m! \sum_{t=0}^{\left[\frac{m}{2}\right]} \frac{(-1)^t\, z^{m-2t}}{t!\,2^t\,(m-2t)!} \,;$$

$\left[\frac{m}{2}\right]$ bedeutet die größte ganze Zahl $\leq \frac{m}{2}$.

An die Stelle von (A12) tritt jetzt

$$\hbar\,\omega_{\nu\nu'} = E_0 + \hbar\left(\omega' m_1' - \omega_0 m_1 + \omega' m_2' - \omega_0 m_2\right)$$

$$= E_0 + \hbar\left(\omega_0 \mu - \Omega \mu'\right), \qquad \text{(A18)}$$

wo μ wieder die Summe der Quantenzahldifferenzen und $\mu' = m_1' + m_2'$ ist. Die geschlossene Aufsummation über alle Übergänge, die in ein Energieintervall $\Delta\omega$ fallen, gelingt dieses Mal nicht mehr. Wir führen daher analog zu (1.5a) ein $\omega(\kappa)$ mit einer diskreten Veränderlichen κ ein; diesem $\omega(\kappa)$ ordnen wir alle möglichen Energiedifferenzen zu, die in den Bereich $(\kappa-1)\Delta\omega < \omega_0\mu - \Omega\mu' \leq \kappa\Delta\omega$ fallen. Für die Absorptionskonstante an der Stelle κ ergibt sich

---

1) Zur Summendarstellung der Hermiteschen Polynome s. Magnus-Oberhettinger-Soni [25], S. 250

$$\bar{\tau} = \frac{\tau(\omega(\kappa), T)}{K} = \frac{\omega(\kappa)}{\Delta\omega}(1-\lambda)^2$$

$$\times \sum_{(\kappa-1)<\frac{1}{\Delta\omega}(\omega_0\mu-\Omega\mu')\leq\kappa} \lambda^{m_1+m_2} \left|J(m_1, m_1')\right|^2 \left|J(m_2, m_2')\right|^2 . \quad (A19)$$

Für die Temperaturen 20 K und 320 K ist die Absorption $\bar{\tau}$ gegen κ für 3 verschiedene Werte ω' in Abb. A2 aufgetragen. Für die numerischen Parameter wurden die gleichen Daten wie in Abb. A1 eingesetzt.

Wir sehen, daß auch frequenzabhängige Franck-Condon-Integrale keinen Temperaturgang der F-Bande bringen.

Anhang B

Kehrmatrix für 20 K und 320 K

Zur numerischen Behandlung von (1.44) muß man die Kehrmatrix R_{tj} kennen. Für die Temperaturen T = 20 K und T = 320 K wurde sie neu berechnet. In der Notation einer früheren Arbeit lauten die Auslenkungen y_t^1 (t = 1, 2, 3):

$$\begin{aligned} y_1^1 &= \sum_j P_{1j} k_j^1 \\ y_2^1 &= \sum_j P_{2j} k_j^1 \\ y_3^1 &= \sum_j P_{3j} k_j^1 \end{aligned} \qquad \text{(B1)}$$

mit folgenden P_{tj}-Werten für KCl:

Für 20 K

$$\frac{d^3}{e^2} \cdot \begin{pmatrix} P_{t1} & P_{t2} & P_{t3} \\ -0{,}200505 & +0{,}036951 & -0{,}029532 \\ +0{,}009238 & -0{,}219531 & +0{,}003208 \\ -0{,}007383 & +0{,}003208 & -0{,}213234 \end{pmatrix} \qquad \text{(B2)}$$

und für 320 K

$$\frac{d^3}{e^2} \cdot \begin{pmatrix} P_{t1} & P_{t2} & P_{t3} \\ -0{,}352184 & -0{,}240248 & +0{,}000110 \\ -0{,}060062 & -0{,}364140 & -0{,}136220 \\ +0{,}000028 & -0{,}136220 & -0{,}379044 \end{pmatrix} . \qquad \text{(B3)}$$

Anhang C

Energieeigenwerte anharmonischer Oszillatoren

In die Absorptions- bzw. Emissionskurven gehen die Eigenwerte der ankoppelnden Schwingungen ein (s. Gl. (1.5)). Sollen anharmonische Schwingungen angekoppelt werden, so muß deshalb zuerst das Eigenwertproblem

$$H_{anh}\,\Phi(q) = E\,\Phi(q) \tag{C1}$$

mit $$H_{anh} = H_0 + \frac{\omega_3}{3} q^3 + \frac{\omega_4}{4} q^4$$

gelöst werden. ω_3 und ω_4 sind von uns festzulegende Anharmonizitätsparameter.

Betrachten wir die q^3- und q^4-Glieder als Störung des harmonischen Oszillators H_0 und führen die Störungsrechnung bis zur Ordnung 2 aus, so stellt sich heraus, daß die Störungsreihen nur für $\omega_3 < 10^{-2}\omega_2$ und $\omega_4 < 10^{-3}\omega_2$ ($\omega_2 = 1$) konvergieren; dies bedeutet, daß die Störungsrechnung nur bei Energieniveaus E_n möglich ist, die kaum verschieden sind von denen des harmonischen Problems. Wir wollen aber gerade das Eigenwertproblem einer typisch anharmonischen Schwingung lösen. Es läßt sich bewältigen, wenn man die Funktion Φ nach einem geeigneten Orthogonalsystem entwickelt. Als Funktionensystem bietet sich das der Hermiteschen Polynome, also Oszillatorfunktionen an: [1]

$$\Phi = \sum_\varrho c_\varrho H_\varrho(x,\Delta) = \tag{C2}$$

$$= \sum_\varrho c_\varrho e^{-\frac{\Delta\cdot x^2}{2}} \varrho! \sum_m \frac{(2x)^{\varrho-2m}}{m!} \frac{(-\Delta)^m}{(\varrho-2m)!}$$

---

1) Die numerischen Rechnungen wurden für $\Delta = 1$ ausgeführt.

Für die Absorption ergibt sich dann anstelle von (A19)

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\Delta\omega} \sum_{\substack{\text{mit} \\ k-1 < \frac{\omega(k)-E_0}{\Delta\omega} \leq k}} \hbar\omega(k) \prod_i |W_{m_i}(T)| |\mathcal{L}(m_i m_i')|^2 \qquad (C3)$$

$$\omega(k) = \sum_i (E_{m'} - E_m)_i \quad ,$$

$$\mathcal{L}(m_i m_i') = \sum_{s'=1} \sum_{s=1} c_{s'}(m_i') c_s(m_i) I(a_i^{nn'})_{m_s m_{s'}'}$$

und der Wahrscheinlichkeit, den i-ten Oszillator im Elektronengrundzustand n im m-ten Zustand vorzufinden:

$$W_{m_i}(T) = \frac{\exp\left\{-\frac{E_{m_i}\hbar\omega_i}{kT}\right\}}{\sum_{m=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{E_{m_i}\hbar\omega_i}{kT}\right\}} \qquad (C4)$$

$I_{mm'}(a)$ ist in (A10) angegeben.

Die Lösung von (C1) liefert die Energieeigenwerte E_n und die dazugehörigen Eigenvektoren mit den Gewichtsfaktoren c_s. Die höchste Dimension der Eigenwertmatrix, für die wir (C1) gerade noch lösen konnten, war 80.

Die numerische Lösung von (C3) würde bei Ankopplung vieler Oszillatoren (mehr als 4), die sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand anharmonischen Charakter haben, einen nicht vertretbaren Aufwand an Rechenzeit auf einer elektronischen Rechenanlage erfordern. Wir koppeln im Elektronengrundzustand einen anharmonischen Oszillator mit dem Potential

$$V = \frac{1}{2} q^2 + \frac{\omega_3}{3} q^3 + \frac{\omega_4}{4} q^4 \qquad (C5)$$

an. Von den anharmonischen Termen sei der q^3-Term dominierend,

während q^4 nur ein Ausfließen verhindert. Dabei wird V noch so gewählt, daß kein zweites Minimum auftritt, sondern nur ein Wendepunkt ($\omega_4 = \omega_3^2/4$). Abb. C1 zeigt solche unsymmetrischen Potentiale für verschiedene Werte von ω_3. Da wir mit diesem anharmonischen Modell wesentlich die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Grundzustandes beeinflussen (C4) und bei höheren Energieniveaus die q^3-Glieder gegenüber den q^4-Gliedern nicht mehr ins Gewicht fallen, nehmen wir an, die Schwingung erfolge im angeregten Zustand n' harmonisch um die Ruhelage $q^{n'}$.

Das Ergebnis ist in Abb. C2 aufgezeichnet. Man erhält bei Variation von ω_3 einen Temperaturgang bis zu 50 % des beobachteten Effekts (0,05 eV anstelle von 0,1 eV), aber die Absorptionskurven zeigen Asymmetrien, die weit über die tatsächlich auftretenden hinausgehen [1]. An der Kurvenform ändert sich auch nichts, wenn man statt des einen zwei oder mehr Oszillatoren in die Rechnung einbezieht.

Um die Frage zu klären, ob der Temperaturgang der F-Bande überhaupt durch anharmonische Schwingungen zustandekommt, untersuchen wir noch Gitteroszillatoren, deren Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + q^2) \pm \frac{\omega}{4} q^4 \qquad (C6)$$

ist.

Eine Bande, die in etwa die Form einer Verteilungskurve hat, kommt bei $\omega > 0{,}1$ nur für Verschiebungen $a_i^{nn'} < a_{i\,harm}^{nn'}$ zustande [2], da der q^4-Term im Potential wesentlich steilere Flanken verursacht als im harmonischen Fall. Aus Abb. C3

---

1) s. Abb. 2

2) Als Verschiebung wurde bei den harmonischen Modellen in Anhang A $a_{1\,harm}^{nn'} = 6{,}64 \cdot 10^{-9}$ cm und $a_{2\,harm}^{nn'} = 1{,}46 \cdot 10^{-9}$ cm eingesetzt (vgl. auch Abb. 3).

geht hervor, daß die erhoffte Temperaturverschiebung, die jetzt allein durch die Nichtäquidistanz der Energieniveaus hervorgerufen würde [1], nicht auftritt [2], wenigstens nicht in der Größenordnung von 0,1 eV; denn wegen der in die Berechnung der Absorption (Gl. (C3)) als Summationsindex eingehenden großen Energieintervalle (0,05 eV) lassen sich Frequenzänderungen, die kleiner als 30...40 % des gesuchten Effekts sind, nicht erkennen.

---

1) Eigenwerte E_n von $H = \frac{1}{2}(p^2 + q^2) + \frac{\omega}{4}q^4$

	E_5	E_{10}	E_{20}
für $\omega = 0{,}25$	5,7	13,8	33,4
für $\omega = 1{,}0$	7,6	19,3	48,5

2) Auch nicht für andere $a_i^{nn'}$.

Die Koeffizienten der Bestimmungsgleichung

Setzt man (2.23), (2.27), (2.28) und (2.29) in (2.24a,b) ein und berücksichtigt noch die Vereinbarung (2.30), so erhält man für die Koeffizienten der Bestimmungsgleichung (2.18) folgende unschöne Ausdrücke mit Summationen über den gesamten Kristall:

$$
\begin{aligned}
f'' = e^2 A^2 \Bigg[& \frac{\hbar^2}{m_{el}\, e^2} + 4 \sum_j a_j \left(\beta_0 \left(R_j^0\right)^2 \exp\{-2\beta_0 R_j^0\} \right) + 4 \frac{\gamma}{1-\gamma} \beta_0 |r_a|^2 \exp\{-2\beta_0 |r_a|\} \\
& + \frac{4}{1-\gamma} \sum_j a_j \left(\beta_0 \left(\Delta R_j^0\right)^2 \exp\{-2\beta_0 \Delta R_j^0\} - \beta_0 \left(R_j^0\right)^2 \exp\{-2\beta_0 R_j^0\} \right) \Bigg] \\
& + 8 \frac{A e^2 \beta_0^2}{M} \sum_{\substack{j=1,3,5,\dots \\ \sigma,\mu=1,2}} \tilde{a}_{j\sigma} M_\sigma \left(R_{j\sigma}^0 \exp\{-2\beta_0 R_{j\sigma}^0\} + \frac{1}{1-\gamma} \left(\Delta R_{j\sigma}^0 \exp\{-2\beta_0 \Delta R_{j\sigma}^0\} \right.\right. \\
& \qquad \left.\left. - R_{j\sigma}^0 \exp\{-2\beta_0 R_{j\sigma}^0\} \right) \right) \varepsilon_{\sigma\mu} \frac{R_j^0}{R_j^0} \frac{\partial \hat{\underline{u}}_{j\sigma}^{\mu}}{\partial \hat{q}_{op}} \\
& + \frac{2e^2}{M^2} \sum_{\substack{j=1,3,5,\dots \\ \sigma,\mu,\kappa=1,2}} \tilde{a}_{j\sigma} M_\sigma^2 \varepsilon_{\mu\kappa} \frac{\partial \hat{\underline{u}}_{j\sigma}^{\mu}}{\partial \hat{q}_{op}} \frac{\partial \hat{\underline{u}}_{j\sigma}^{\kappa}}{\partial \hat{q}_{op}} \Bigg[- \frac{1}{\left(R_{j\sigma}^0\right)^3} + \exp\{-2\beta_0 R_{j\sigma}^0\} \left(\frac{1}{\left(R_{j\sigma}^0\right)^3} + \frac{2\beta_0}{\left(R_{j\sigma}^0\right)^2} + \frac{2\beta_0^2}{R_{j\sigma}^0} + 2\beta_0^3 \right) +
\end{aligned}
\tag{D1}
$$

$$+\frac{1}{1-\gamma}\left(-\frac{1}{(\hat{R}^{\circ}_{j\sigma})^3}+\exp\{-2\beta_0\,\hat{R}^{\circ}_{j\sigma}\}\left(\frac{1}{(\hat{R}^{\circ}_{j\sigma})^3}+\frac{2\beta_0}{(\hat{R}^{\circ}_{j\sigma})^2}+\frac{2\beta_0^2}{\hat{R}^{\circ}_{j\sigma}}+2\beta_0^3\right)\right.$$

$$\left.+\frac{1}{(R^{\circ}_{j\sigma})^3}-\exp\{-2\beta_0 R^{\circ}_{j\sigma}\}\left(\frac{1}{(R^{\circ}_{j\sigma})^3}+\frac{2\beta_0}{(R^{\circ}_{j\sigma})^2}+\frac{2\beta_0^2}{R^{\circ}_{j\sigma}}+2\beta_0^3\right)\right]\Bigg\rangle_j$$

$$f''' = 4e^2A^3\Big[\sum_j a_j\left((R^{\circ}_j)^2-2\beta_0(R^{\circ}_j)^3\right)\exp\{-2\beta_0 R^{\circ}_j\}+\frac{\gamma}{1-\gamma}\left(|\tau_a|^2-2\beta_0|\tau_a|^3\right)\exp\{-2\beta_0|\tau_a|\}$$

$$+\frac{1}{1-\gamma}\sum_j a_j\Big[\left((\hat{R}^{\circ}_j)^2-2\beta_0(\hat{R}^{\circ}_j)^3\right)\exp\{-2\beta_0\hat{R}^{\circ}_j\}-\left((R^{\circ}_j)^2-2\beta_0(R^{\circ}_j)^3\right)\exp\{-2\beta_0 R^{\circ}_j\}\Big]$$

$$+\frac{24A^2\beta_0e^2}{M}\sum_{\substack{j=1,3,5,\dots\\ \sigma,\mu=1,2}}\tilde{a}_{j\sigma}M_\sigma\varepsilon_{\sigma\mu}\frac{\partial\hat{\underline{u}}^{\mu}_{j\sigma}}{\partial\hat{q}_{\sigma p}}\frac{\underline{R}^{\circ}_{j\sigma}}{R^{\circ}_{j\sigma}}\Big[\left(R^{\circ}_{j\sigma}-\beta_0(R^{\circ}_{j\sigma})^2\right)\exp\{-2\beta_0 R^{\circ}_{j\sigma}\} \qquad \text{(D2)}$$

$$+\frac{1}{1-\gamma}\left(\exp\{-2\beta_0\hat{R}^{\circ}_{j\sigma}\}\left(\hat{R}^{\circ}_{j\sigma}-\beta_0(\hat{R}^{\circ}_{j\sigma})^2\right)-\left(R^{\circ}_{j\sigma}-\beta_0(R^{\circ}_{j\sigma})^2\right)\exp\{-2\beta_0 R^{\circ}_{j\sigma}\}\right)\Big]+$$

$$+\frac{12A\beta_0^2e^2}{M^2}\sum_{\substack{j=1,3,5,\dots\\ \sigma,\mu,\kappa=1,2}}\tilde{a}_{j\sigma}M_\sigma^2\varepsilon_{\mu\kappa}\frac{\partial\hat{\underline{u}}_{j\sigma}^{\kappa}}{\partial\hat{q}_{o\rho}}\frac{\partial\hat{\underline{u}}_{j\sigma}^{\mu}}{\partial\hat{q}_{o\rho}}\Bigg[\left(1-2\beta_0R_{j\sigma}^{\circ}\right)\exp\left\{-2\beta_0R_{j\sigma}^{\circ}\right\}$$

$$+\frac{1}{1-\gamma}\left(\left(1-2\beta_0\hat{}R_{j\sigma}^{\circ}\right)\exp\left\{-2\beta_0\hat{}R_{j\sigma}^{\circ}\right\}-\left(1-2\beta_0R_{j\sigma}^{\circ}\right)\exp\left\{-2\beta_0R_{j\sigma}^{\circ}\right\}\right)\Bigg]$$

$$+\frac{2e^2}{M^3}\sum_{\substack{j=1,3,5,\dots\\ \sigma,\mu,\kappa,\varrho=1,2}}\tilde{a}_{j\sigma}M_\sigma^3\varepsilon_{\mu\kappa\varrho}\frac{\partial\hat{\underline{u}}_{j\sigma}^{\mu}}{\partial\hat{q}_{o\rho}}\frac{\partial\hat{\underline{u}}_{j\sigma}^{\kappa}}{\partial\hat{q}_{o\rho}}\frac{\partial\hat{\underline{u}}_{j\sigma}^{\varrho}}{\partial\hat{q}_{o\rho}}\frac{\underline{R}_{j\sigma}^{\circ}}{R_{j\sigma}^{\circ}}$$

$$\cdot\Bigg[\frac{3}{(R_{j\sigma}^{\circ})^4}-\left(\frac{3}{(R_{j\sigma}^{\circ})^4}+\frac{6\beta_0}{(R_{j\sigma}^{\circ})^3}+\frac{6\beta_0^2}{(R_{j\sigma}^{\circ})^2}+\frac{4\beta_0^3}{R_{j\sigma}^{\circ}}+4\beta_0^4\right)\exp\left\{-2\beta_0R_{j\sigma}^{\circ}\right\}$$

$$+\frac{1}{1-\gamma}\left(\frac{3}{(\hat{}R_{j\sigma}^{\circ})^4}-\left(\frac{3}{(\hat{}R_{j\sigma}^{\circ})^4}+\frac{6\beta_0}{(\hat{}R_{j\sigma}^{\circ})^3}+\frac{6\beta_0^2}{(\hat{}R_{j\sigma}^{\circ})^2}+\frac{4\beta_0^3}{\hat{}R_{j\sigma}^{\circ}}+4\beta_0^4\right)\exp\left\{-2\beta_0\hat{}R_{j\sigma}^{\circ}\right\}\right.$$

$$\left.-\frac{3}{(R_{j\sigma}^{\circ})^4}+\left(\frac{3}{(R_{j\sigma}^{\circ})^4}+\frac{6\beta_0}{(R_{j\sigma}^{\circ})^3}+\frac{6\beta_0^2}{(R_{j\sigma}^{\circ})^2}+\frac{4\beta_0^3}{R_{j\sigma}^{\circ}}+4\beta_0^4\right)\exp\left\{-2\beta_0R_{j\sigma}^{\circ}\right\}\right]\ .$$

Literaturverzeichnis

[1] H. Bateman, "Higher Transcendental Functions", Mc Graw-Hill, New York 1953

[2] R. Becker, "Theorie der Wärme", Springer, Berlin 1961

[3] M. Born und K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Clarendon Press, Oxford 1954

[4] J. R. D. Copley, R. W. Macpherson und T. Timusk, Phys. Rev. 182, 965 (1969)

[5] D. L. Dexter, Solid State Phys. 6, 353 (1958)

[6] D. B. Fitchen, "Zero-Phonon Transitions" in [45] S. 293 ff.

[7] W. B. Fowler, "Electronic States and Optical Transitions of Color Centers" in [45] S. 53 ff.

[8] Ch. H. Henry, Ph.D. Thesis, Univ. of Illinois, Urbana, Illinois (1965)

[9] Ch. H. Henry, S. E. Schnatterly und Ch. P. Slichter, Phys. Rev. 137, A 583 (1965)

[10] Ch. H. Henry und Ch. P. Slichter, "Moments and Degeneracy in Optical Spectra" in [45] S. 351 ff.

[11] A. v. Hippel, Z. Phys. 101, 680 (1936)

[12] K. Huang und A. Rhys, Proc. Roy. Soc. A 204, 406 (1950)

[13] F. A. Kaempffer, "Concepts in Quantum Mechanics", Academic Press, New York-London (1965)

[14] T. Keil, Phys. Rev. 140, A 601 (1965)

[15] L. Kern-Bausch, Z. Naturforsch. 21a, 798 (1966)

[16] L. Kern-Bausch, Z. Naturforsch. 23a, 393 (1968)

[17] M. V. Klein, "Localized Modes and Resonance States in Alkali Halides" in [45] S. 429 ff.

[18] S. Koide, Z. Naturforsch. 15a, 123 (1960)

[19] M. Lax, J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952)

[20] G. Leibfried, "Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle" in [43] S. 104 ff.

[21] G. Leibfried und H. Hahn, Z. Phys. 150, 497 (1958)

[22] A. Löffler, Z. Naturforsch. 22a, 1771 (1967)

[23] A. Löffler, Z. Naturforsch. 24a, 516 (1969)

[24] W. Ludwig, Springer Tracts in Mod. Phys. 43, Springer, Berlin 1967

[25] W. Magnus, F. Oberhettinger und R. P. Soni, "Formulas and Theorems of Special Functions of Mathematical Physics", Springer, Berlin 1966

[26] J. J. Markham, Rev. Mod. Phys. 31, 979 (1959)

[27] J. J. Markham, "F-Centers in Alkali Halides", Solid State Phys. Suppl. 8 (1966)

[28] E. Mollwo, Z. Phys. 85, 62 (1933)

[29] S. J. Pekar, "Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle", Akademie-Verlag, Berlin 1954

[30] H. Pick, Springer Tracts in Mod. Phys. 38, Springer, Berlin 1965

[31] M. H. L. Pryce, "Interactions of Lattice Vibrations with Electrons at Point Defects" in [44] S. 403 ff.

[32] H. Rampacher, Z. Naturforsch. 17a, 1056 (1962)

[33] K. K. Rebane, "Impurity Spectra of Solids", Plenum Press, New York-London 1970

[34] A. Smakula, Z. Phys. 59, 603 (1930)

[35] F. Seitz, J. Chem. Phys. 6,150 (1938)

[36] H. Stumpf, " Quantentheorie der Ionenrealkristalle", Springer, Berlin 1961

[37] M. Wagner, Z. Naturforsch. 14a, 81 (1959)

[38] M. Wagner, Z. Naturforsch. 15a, 889 (1960)

[39] M. Wagner, Z. Naturforsch. 16a, 302 und 410 (1961)

[40] F. Wahl und H. Gross, Z. Naturforsch. 14a, 285 (1959)

[41] R. W. Warren, Phys. Rev. 155, 948 (1967)

[42] J. M. Worlock und S. P. S. Porto, Phys. Rev. Letters 15, 697 (1965)

[43] Handbuch der Physik, hrsg. v. S. Flügge, Band VII, 1 , Kristallphysik, Springer, Berlin 1955

[44] "Phonons in Perfect Lattices and Lattices with Point Imperfections", ed. by R. W. H. Stevenson, Oliver and Boyd, Edinburgh and London 1966

[45] "Physics of Color Centers", ed. by W. B. Fowler, Academic Press, New York and London 1968

Abb. 1 Konfigurations-Koordinaten-Diagramm

Abb. 2 Die F-Bande von KCl für verschiedene Temperaturen. Die Kurven sind einem Artikel von H. Pick [30] entnommen.

Abb. 3 Berechnete Absorptionsbanden von KCl für mehrere Werte der Oszillatorverschiebung $a^{nn'}$ bei T = 320 K:
Kurve I : $a^{nn'} = 6{,}6 \cdot 10^{-9}$cm
Kurve II : $a^{nn'} = 6{,}2 \cdot 10^{-9}$cm
Kurve III : $a^{nn'} = 6{,}0 \cdot 10^{-9}$cm
Kurve IV : $a^{nn'} = 5{,}6 \cdot 10^{-9}$cm
Für T = 20 K wurde nur die zum Ausgangsparameterwert I ($6{,}6 \cdot 10^{-9}$ cm) gehörende Absorptionsbande aufgezeichnet.

Abb. 4 Struktur des NaCl-Gitter.
Vom festgelegten Koordinatenursprung (0,0,0) aus sind die nächsten Nachbarn (Teilchen 1. Ordnung; Nr. 1 - Nr. 6) im Abstand d, die übernächsten (Teilchen 2. Ordnung; Nr. 7 - Nr. 18) im Abstand $d\sqrt{2}$ und die über-übernächsten (Teilchen 3. Ordnung; Nr. 19 - Nr. 26) im Abstand $d\sqrt{3}$ angeordnet.

Abb. A1 Berechnete Absorptionskurven für verschiedene Temperaturen unter Berücksichtigung höherer Franck-Condon-Integrale.

Abb. A2 Absorptionskurven berechnet mit frequenzabhängigen Franck-Condon-Integralen.

Abb. C1 Anharmonische Oszillatorpotentiale

$V = 1/2\ q^2 + \omega_3/3\ q^3 + \omega_4/4\ q^4$

mit der Nebenbedingung $\omega_4 = \omega_3^2/4$
für verschiedene ω_3 -Werte:
Kurve I : $\omega_3 = -0{,}3$
Kurve II : $\omega_3 = -0{,}5$
Kurve III : $\omega_3 = -0{,}8$
Kurve IV : $\omega_3 = -1{,}2$

Abb. C2 Berechnete Absorptionskurven für die Temperaturen 20 K und 320 K unter der Annahme der Ankopplung einer im Grundzustand anharmonischen Schwingung ($H = 1/2\ (p^2 + q^2) + \omega_3/3\ q^3 + \omega_4/4\ q^4$, mit $\omega_4 = \omega_3^2/4$) für verschiedene Werte von ω_3 . Im angeregten Zustand wurde die ankoppelnde Schwingung harmonisch approximiert ($H = 1/2\ (p^2 + q^2)$).
Kurve I : $\omega_3 = -0{,}80$
Kurve II : $\omega_3 = -1{,}16$
Kurve III : $\omega_3 = -1{,}40$

Abb. C3 Absorptionskurven für die Temperaturen 20 K und 320 K unter der Annahme der Ankopplung zweier im Grund- und angeregten Zustand anharmonischer Oszillatoren:

$H = 1/2\ (p^2 + q^2) + \omega/4\ q^4$

Die Berechnung erfolgte mit $\omega = 0{,}25$,
$a_1^{nn'} = 4{,}0 \cdot 10^{-9}$ cm und $a_2^{nn'} = 1{,}46 \cdot 10^{-9}$ cm

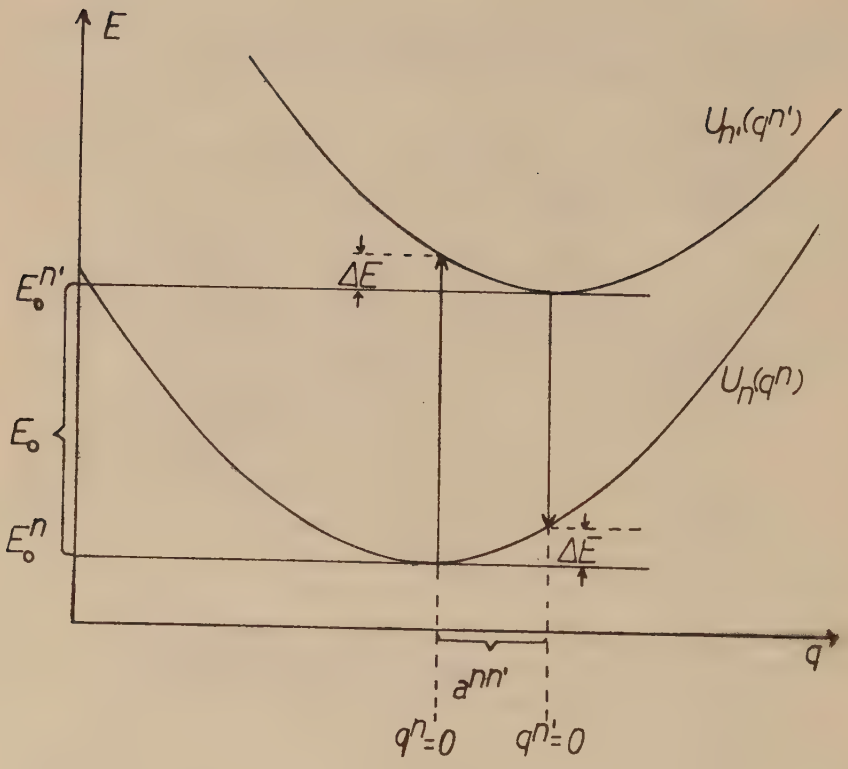


Abb.1

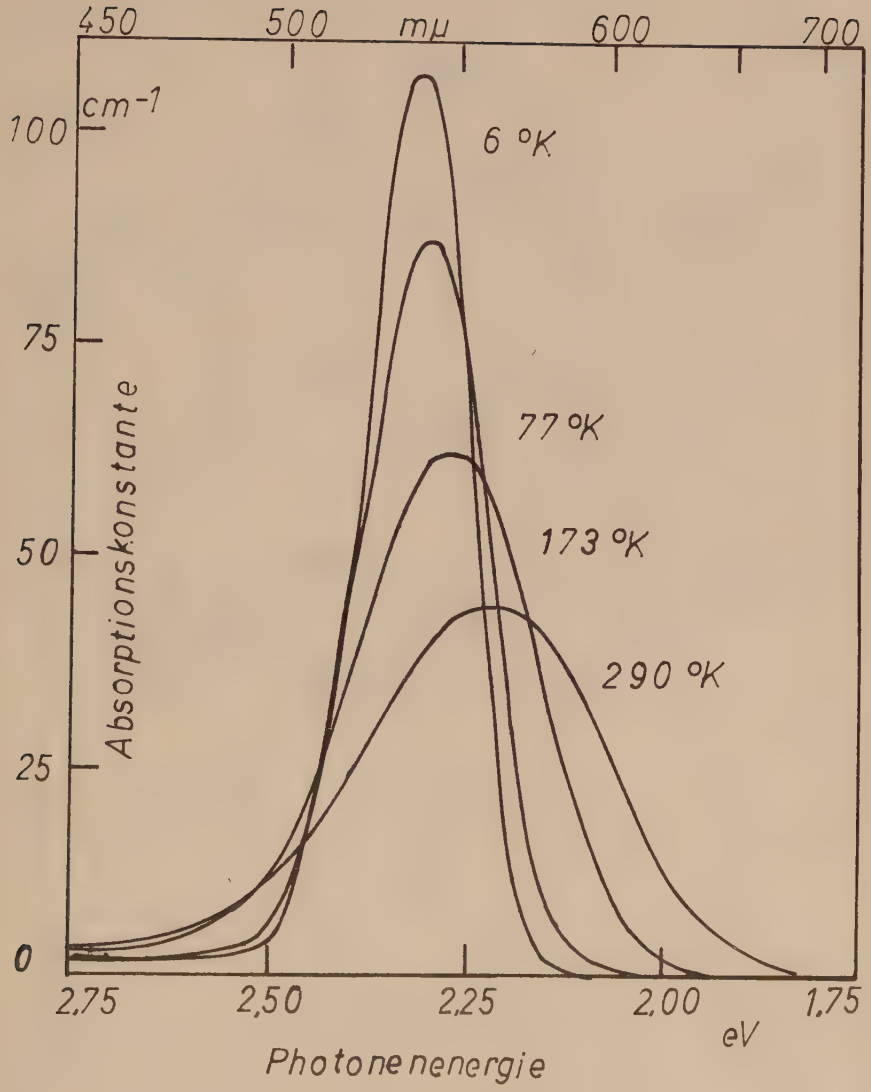

450
500
mμ
600
700
cm⁻¹
100
75
50
25
0
Absorptionskonstante
6 °K
77 °K
173 °K
290 °K
2,75
2,50
2,25
2,00
1,75
eV
Photonenenergie

Abb.2

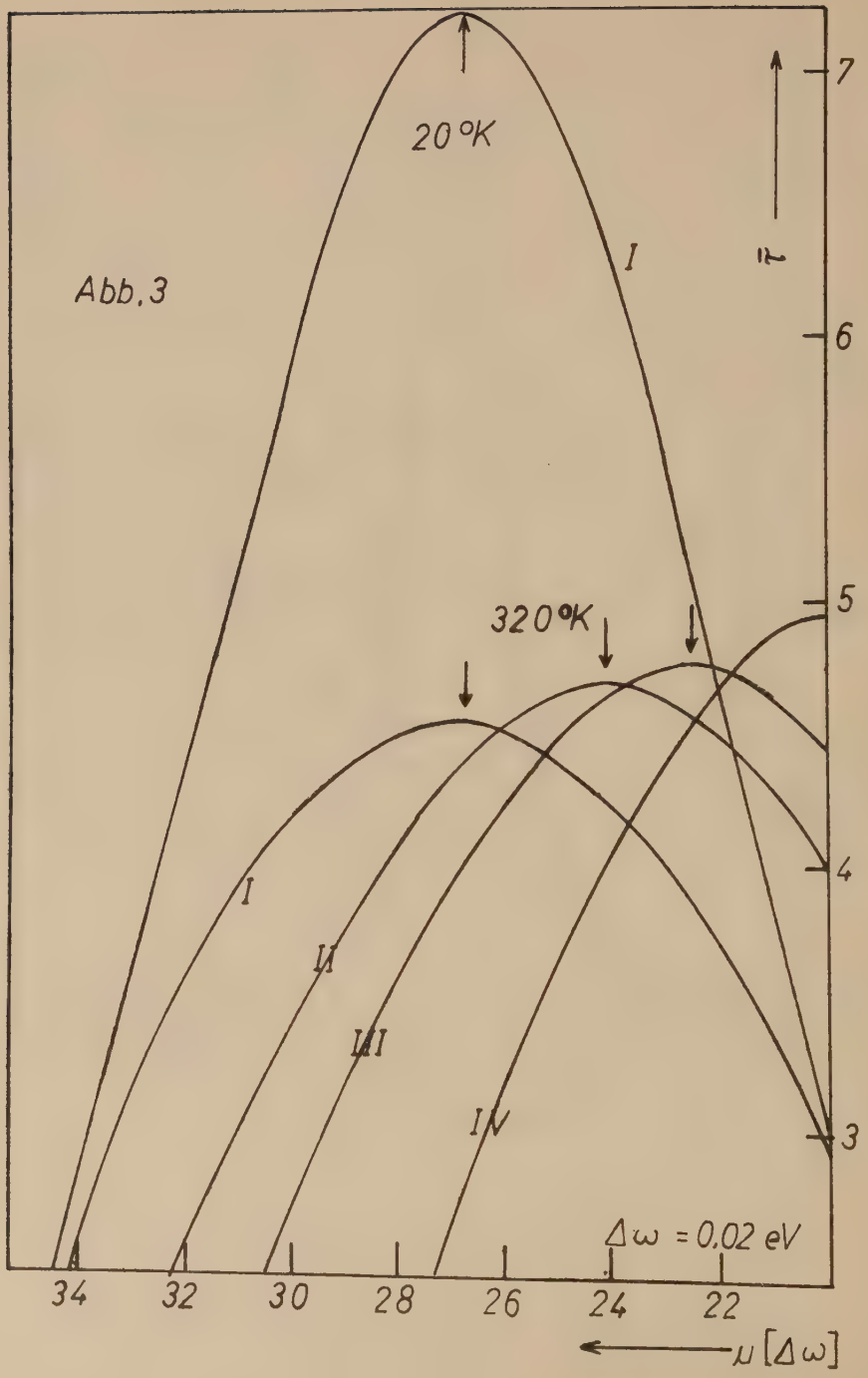
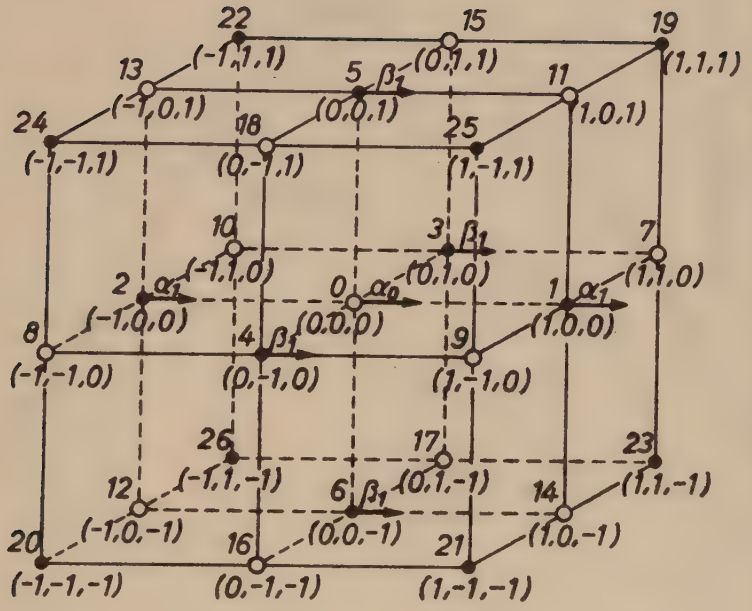


Abb. 3
20°K
I
320°K
I
II
III
IV
7
6
5
4
3
34
32
30
28
26
24
22
Δω = 0,02 eV
ν [Δω]



○ Anionen ● Kationen

Abb. 4

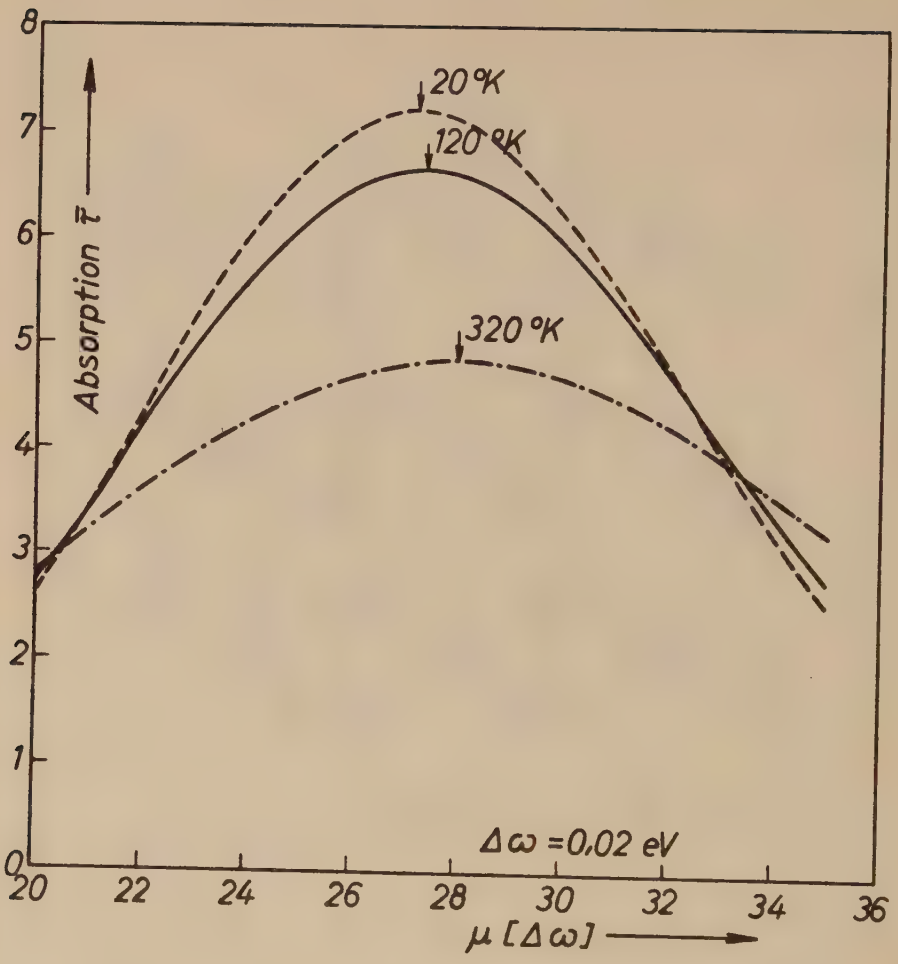

20 °K
120 °K
320 °K
Absorption τ̄
Δω =0,02 eV
μ [Δω]
0
1
2
3
4
5
6
7
8
20
22
24
26
28
30
32
34
36

Abb. A1

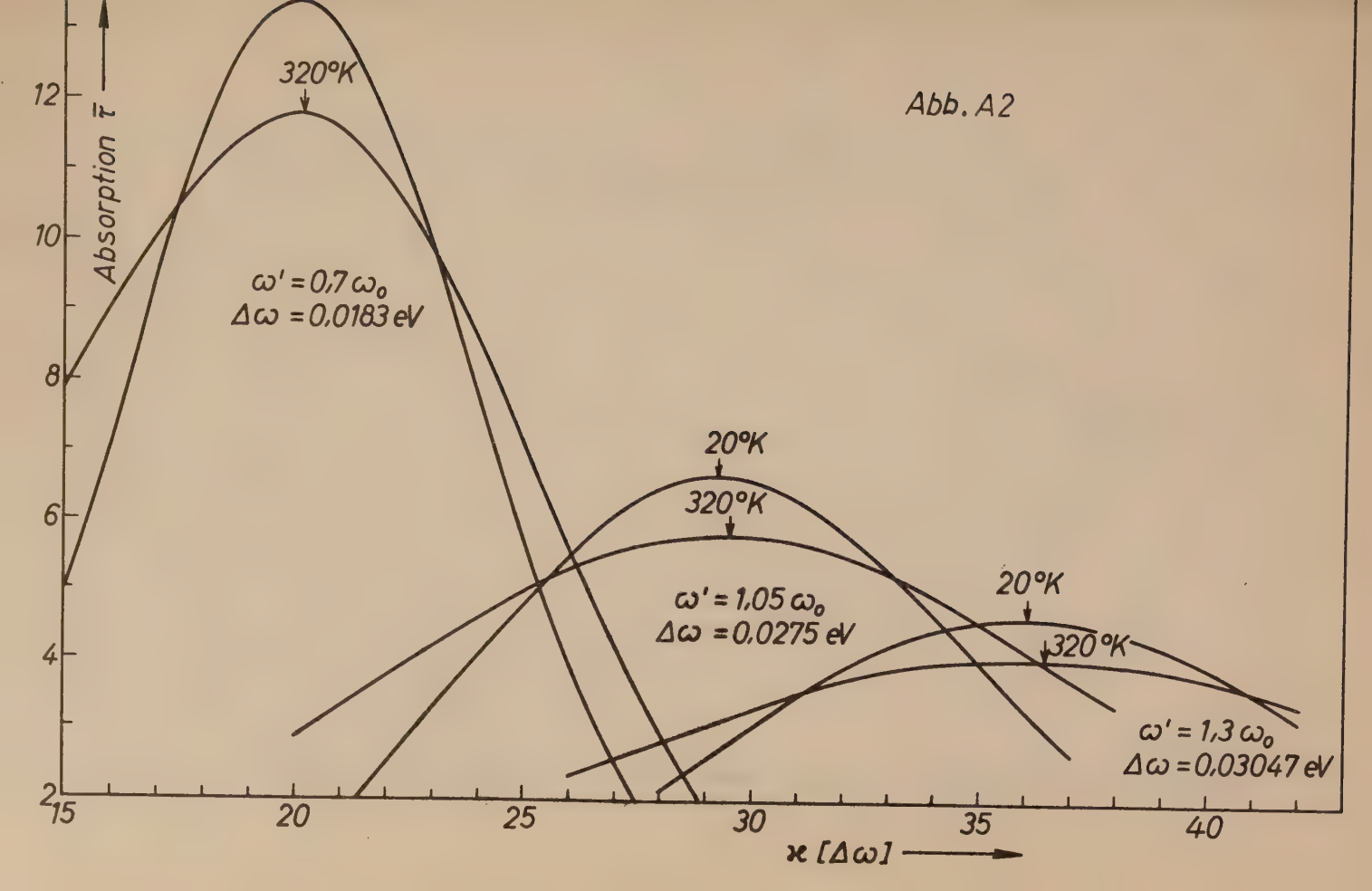


Abb. A2
Absorption $\bar{\tau}$
$\varkappa$ [$\Delta\omega$]
320°K
$\omega' = 0{,}7\,\omega_0$
$\Delta\omega = 0{,}0183$ eV
20°K
320°K
$\omega' = 1{,}05\,\omega_0$
$\Delta\omega = 0{,}0275$ eV
20°K
320°K
$\omega' = 1{,}3\,\omega_0$
$\Delta\omega = 0{,}03047$ eV
2
4
6
8
10
12
15
20
25
30
35
40

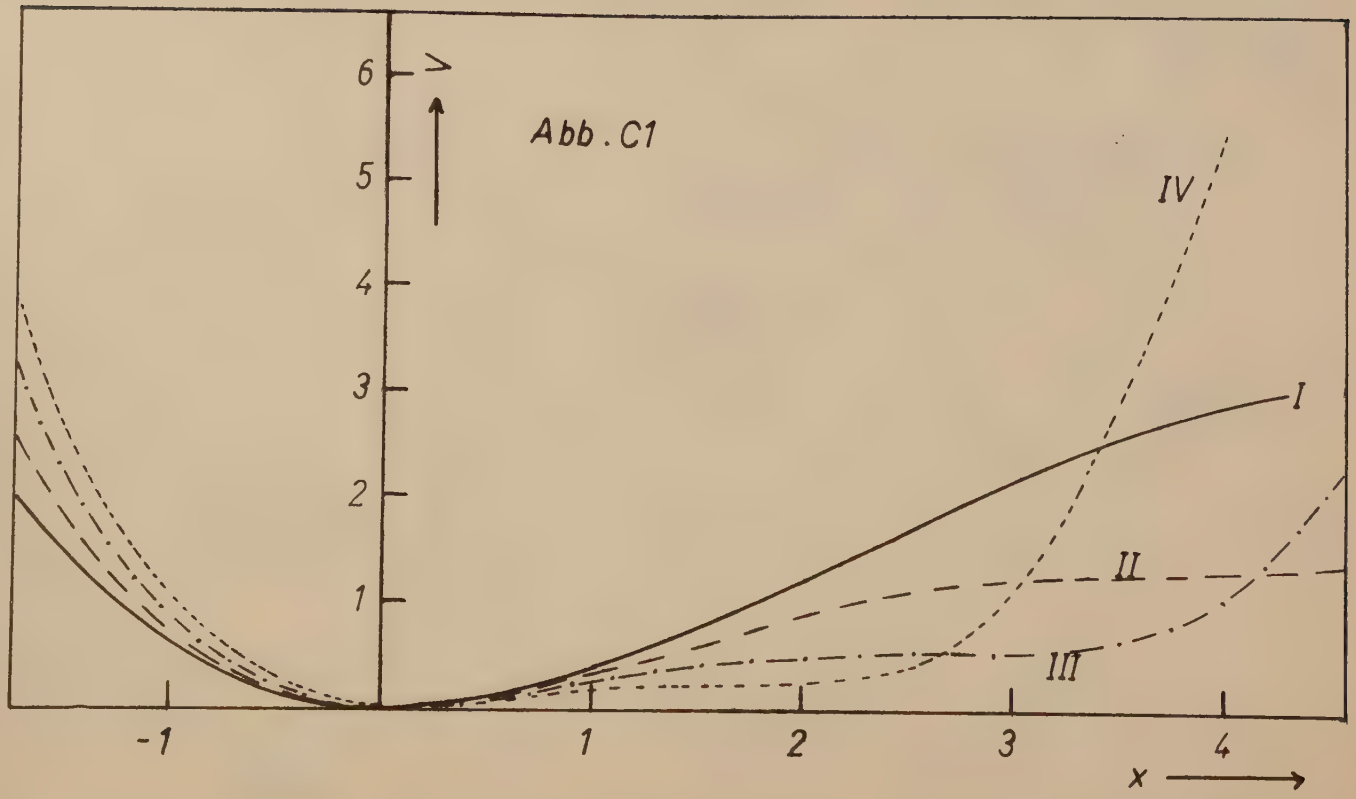


Abb. C1
6
5
4
3
2
1
y
IV
I
II
III
-1
1
2
3
4
x

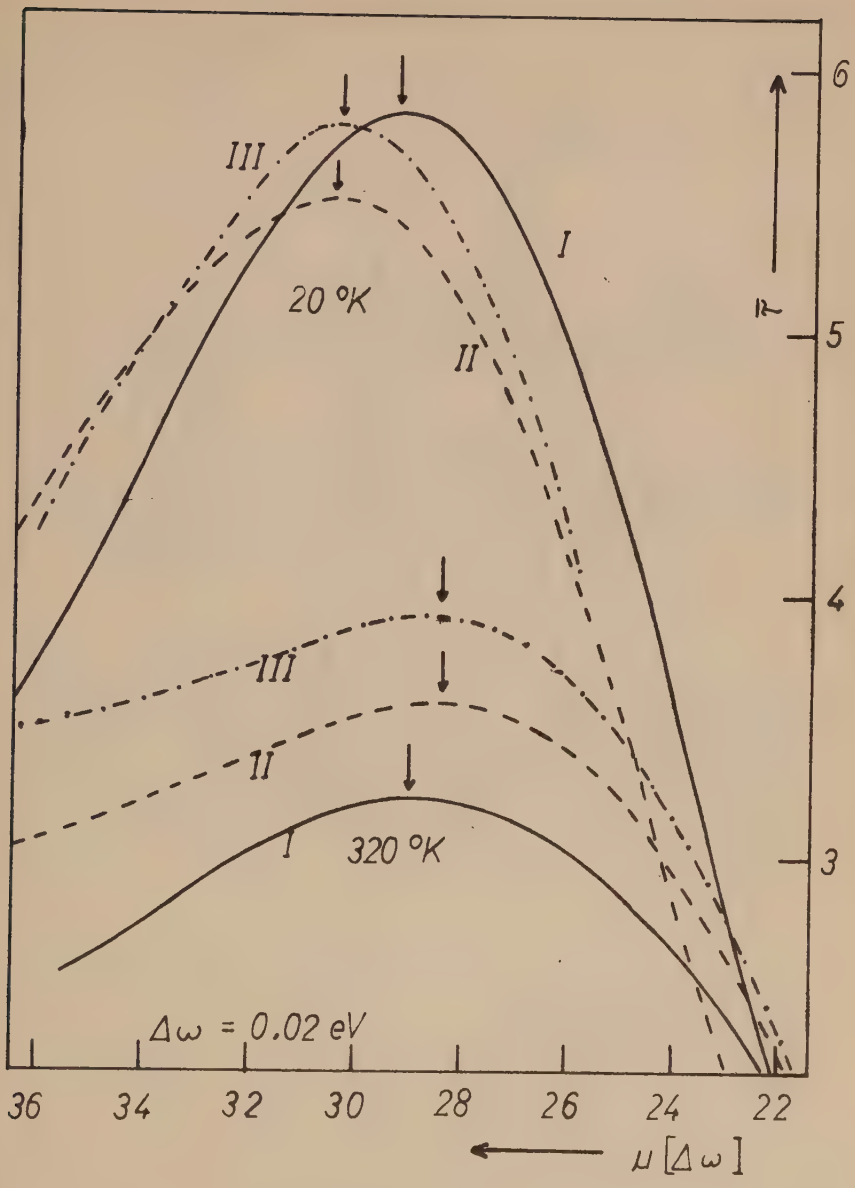


Abb. C 2

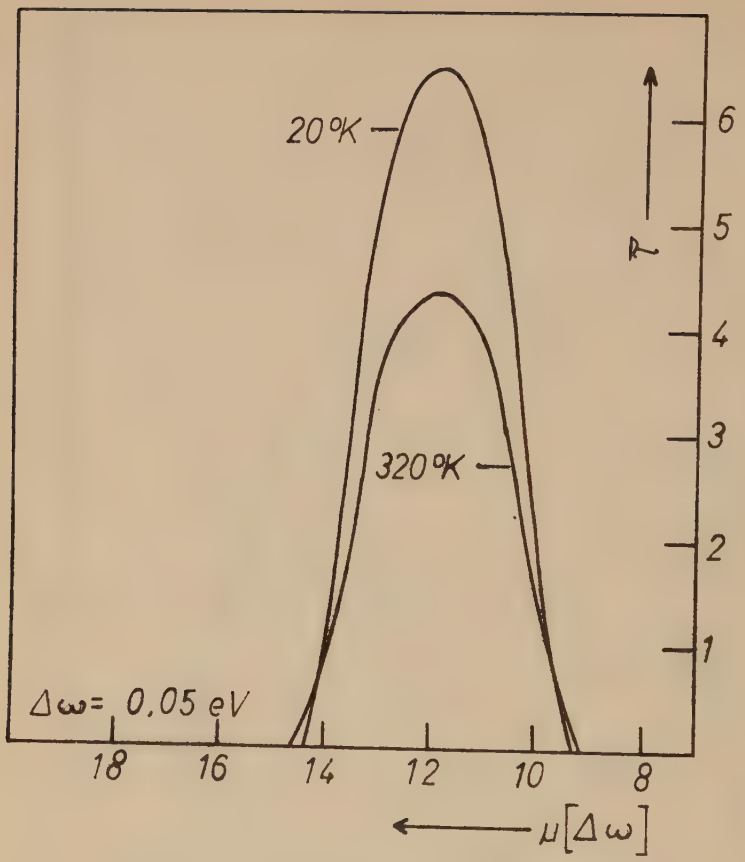


Abb.C3

L e b e n s l a u f

Am 18. Febr. 1938 wurde ich als Tochter des Kaufmanns Wilhelm Bausch und seiner Ehefrau Martha, geb. Narr, in München geboren.

Nach 4 Klassen Volksschule in Langenburg, Kreis Crailsheim, und München besuchte ich die St.-Anna-Oberrealschule in München und von 1953 bis zum Abitur im Juni 1958 das Realgymnasium München-Nord.

Im Wintersemester 1958/59 begann ich an der Universität München das Studium der Physik. Ich legte 1961 die Diplomvorprüfung ab und im Dez. 1965 die Diplomhauptprüfung in Physik. Von 1966 bis 1970 war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Theoretische Physik von Prof. Dr. F. Bopp. Seit August 1970 erhalte ich das Promotionsstipendium des Freistaates Bayern. Ich bin seit 1964 verheiratet.

München, den 28. Juli 1971